



FACULTAD DE CIENCIAS  
Departamento de Química-Física Aplicada

# **Catalizadores de óxidos de metales de transición (Mo, V, Cr) soportados en $\gamma$ -alúmina para deshidrogenación oxidativa de propano**

**TESIS DOCTORAL**



Instituto de Catálisis y Petroleoquímica  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

**Sheima Jatib Khatib**

**2007**



FACULTAD DE CIENCIAS  
Departamento de Química-Física Aplicada

# **Catalizadores de óxidos de metales de transición (Mo, V, Cr) soportados en $\gamma$ -alúmina para deshidrogenación oxidativa de propano**

MEMORIA

Para aspirar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Dirigida por:

**Dr. Miguel Ángel Bañares González**

Investigador Científico  
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

**2007**

<b>1.INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción.....	1
1.2. Estructura de catalizadores de óxidos metálicos soportados.....	7
1.2.1. Estructura de óxidos metálicos superficiales hidratados.....	10
1.2.2. Estructura de especies superficiales de óxidos metálicos deshidratados.....	13
1.2.3. Influencia de aditivos en la estructura de catalizadores de óxidos metálicos soportados.....	17
1.3. Reactividad de catalizadores soportados de óxidos metálicos en la reacción de ODH de propano.....	20
1.3.1. Catalizadores soportados de óxido de vanadio.....	20
1.3.2. Catalizadores soportados de óxido de molibdeno.....	22
1.3.3. Catalizadores soportados de óxido de cromo.....	23
1.3.4. Influencia de aditivos y óxidos secundarios en la actividad en ODH de alcanos.....	24
1.4. Resumen.....	27
1.5. Organización de tesis.....	28
Bibliografía.....	31
 <b>2. OBJETIVOS.....</b>	 <b>41</b>

<b>3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y EQUIPOS UTILIZADOS.....</b>	<b>43</b>
3.1. Preparación de los catalizadores.....	43
3.1.1. Preparación de catalizadores soportados por el método de impregnación acuosa y secado.....	44
3.1.2. Preparación de catalizadores soportados por el método de impregnación por humedad incipiente....	47
3.1.3. Preparación de catalizadores máscicos de referencia .....	52
3.2. Caracterización físico-química de los catalizadores.....	52
3.2.1. Adsorción Física de N <sub>2</sub> . Superficie Específica (BET) ...	53
3.2.2. Espectroscopia láser-Raman in-situ.....	56
3.2.3. Difracción de rayos X (DRX).....	60
3.2.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.....	62
3.2.5. Espectroscopia UV/Vis de Absorción.....	68
3.2.6. Perfiles de reacción termo-programada (TPSR).....	72
3.3. Medidas de actividad catalítica.....	76
3.3.1. Medidas de actividad catalítica en lecho fijo.....	76
3.3.2. Espectroscopia Raman-operando.....	80
Bibliografía.....	83
 <b>4. CATALIZADORES MIXTOS DE ÓXIDOS DE Mo-V DE ALTO CONTENIDO SOPORTADOS EN <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	 <b>85</b>
Resumen.....	85
4.1. Introducción.....	87



4.2. Estudio de catalizadores mixtos Mo-V con carga total variable y proporción Mo:V constante = 1.....	91
4.2.1 Resultados.....	91
4.2.1.1. Caracterización de catalizadores.....	91
4.2.1.1.1 Superficie Específica BET.....	92
4.2.1.1.2 Difracción de rayos X (DRX).....	94
4.2.1.1.3 Espectroscopia Raman.....	97
4.2.1.1.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	101
4.2.1.1.5 Reacción Superficial Termo-Programada (TPSR) de Metanol .	103
4.2.1.2 Medidas de actividad catalítica en ODH de propano.....	106
4.2.2 Discusión.....	114
4.2.2.1 Identificación de fases.....	114
4.2.2.2 Influencia de la naturaleza del óxido soportado en la estructura y actividad catalítica.....	117
4.2.2.3 Influencia de la carga total de los óxidos soportados en la estructura y actividad catalítica de los catalizadores mixtos.....	124
4.3 Estudio de catalizadores mixtos Mo-V con proporción Mo:V variable y carga total constante = 24 átomos/nm <sup>2</sup> de soporte.....	130
4.3.1 Resultados.....	130
4.3.1.1 Caracterización de catalizadores.....	130
4.3.1.1.1 Superficie Específica BET.....	131
4.3.1.1.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	132

4.3.1.1.3 Espectroscopia Raman.....	134
4.3.1.1.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	137
4.3.1.2 Medidas de actividad catalítica en ODH de propano.....	139
4.3.2 Discusión.....	141
4.3.2.1 Identificación de fases.....	141
4.3.2.2 Influencia de la proporción Mo:V de óxidos soportados en la estructura y distribución de fases.....	142
4.3.2.3 Relación estructura-actividad catalítica.....	147
4.4. Conclusiones.....	152
Bibliografía.....	155
 <b>5. CATALIZADORES DE ÓXIDO DE MO+ADITIVOS DE BAJO CONTENIDO SOPORTADOS EN <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	
Resumen.....	159
5.1. Introducción.....	161
5.2. Estudio de la influencia del V como aditivo en catalizadores de Mo con carga baja.....	164
5.2.1. Resultados.....	164
5.2.1.1. Caracterización.....	164
5.2.1.1.1. Superficie Específica BET.....	164
5.2.1.1.2. Difracción de rayos X (DRX).....	166
5.2.1.1.3. Espectroscopia Raman.....	167

5.2.1.2. Medidas de actividad catalítica en ODH de propano..	169
5.2.2. Discusión.....	172
5.3. Estudio de la influencia de diferentes aditivos (Co, Cr, Fe, Na, Ni, P, W) en catalizadores de Mo de baja carga.....	174
5.3.1. Resultados.....	174
5.3.1.1. Caracterización de catalizadores.....	174
5.3.1.1.1. Superficie Específica BET.....	174
5.3.1.1.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	176
5.3.1.1.3. Espectroscopia Raman.....	177
5.3.1.2. Medidas de actividad catalítica en ODH de propano.....	178
5.3.2. Discusión.....	181
5.3.2.1. Relación estructura-actividad en los catalizadores del grupo 5Mo <sub>4</sub> aditivo <sub>1</sub> A.....	181
5.2.2.1.1. Elementos del Grupo VI: Cr y W.....	182
5.2.2.1.3. Aditivo P.....	183
5.2.2.1.3. Elementos Alcalinos: Na.....	183
5.2.2.1.4. Elementos Grupo VIII: Fe, Co, Ni.....	185
5.4. Conclusiones.....	186
Bibliografía.....	188

## **6. CATALIZADORES DE ÓXIDOS DE Cr-P SOPORTADOS**

<b>EN <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	191
Resumen.....	191
6.1. Introducción.....	192
6.2. Estudio de la influencia de la incorporación de P en catalizadores soportados de óxido de cromo.....	194
6.2.1. Resultados.....	194
6.2.1.1. Caracterización de catalizadores.....	194
6.2.1.1.1. Superficie específica BET.....	194
6.2.1.1.2. Difracción de rayos X (DRX)....	195
6.2.1.1.3. Espectroscopia Raman.....	197
6.2.1.1.4. UV-Vis DRS.....	199
6.2.1.1.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.....	201
6.2.1.2. Medidas de actividad catalítica en ODH de propano.....	203
6.2.2. Discusión.....	207
6.2.2.1. Estructura de catalizadores sin P; Grupo xCrA.....	208
6.2.2.2. Estructura de catalizadores con P; grupo xCrPA.....	209
6.2.2.3. Relación estructura-actividad.....	212
6.3. Conclusiones.....	215
Bibliografía.....	216

<b>7. CONCLUSIONES.....</b>	<b>219</b>
-----------------------------	------------



---

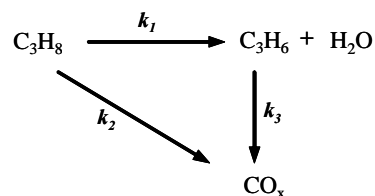
## **1.1. Introducción**

---

Las olefinas ligeras, incluyendo etileno, propileno y el butileno (y sus isómeros), constituyen los bloques primarios empleados en la industria de procesos químicos para la producción de una amplia variedad de productos importantes (1). El creciente uso de alquenos en la industria petroquímica y de polímeros ha resultado en un aumento en la demanda global de alquenos ligeros y el descenso relativo en su producción ha dado lugar a una escasez de estos productos. Estos alquenos actualmente se producen por procesos de craqueo con vapor de hidrocarburos, FCC (fluid catalytic cracking) de gas oil y deshidrogenación (DH) de alcanos. Sin embargo estos procesos requieren unas inversiones de capital relativamente altas, así como altos costes de operación debido a su naturaleza endotérmica y a la rápida desactivación de los catalizadores por deposición de coque. En particular, la deshidrogenación catalítica de alcanos está además limitada por las restricciones termodinámicas que afectan a la conversión de alcanos ya que se trata de una reacción de equilibrio endotérmico. Consecuentemente, estos procesos no son suficientes para abarcar la creciente demanda de alquenos.

Se han propuesto varios procesos alternativos que presentan requisitos menores de energía para satisfacer esta demanda. De estos procesos, la deshidrogenación oxidativa (ODH) de alcanos se considera como una alternativa potencial económica para transformar alcanos de bajo valor a alquenos de alto valor. La ODH de alcanos es una reacción irreversible que tiene lugar en presencia de oxígeno, produciendo el alqueno y agua, lo cual hace que la reacción sea exotérmica, de este modo, evitando las limitaciones termodinámicas del proceso de deshidrogenación reversible (2-15). Esta propiedad exotérmica del proceso de

ODH permite que se opere a temperaturas relativamente menores que las empleadas en las reacciones de deshidrogenación. Además, la presencia de oxígeno minimiza la formación de coque en los catalizadores, evitando de esta forma la necesidad de regenerar frecuentemente el catalizador. Sin embargo, la obtención de selectividades o rendimientos altos de alquenos en la ODH catalítica de alcanos supone un gran desafío puesto que el producto deseado – el alqueno – es un producto intermedio en el proceso y se oxida fácilmente hacia los óxidos de carbono (CO y CO<sub>2</sub>) que son termodinámicamente más estables, así como hacia otros productos oxigenados (ácidos, anhídridos o aldehídos), ya que los alquenos son más activos que los alcanos de los que proceden (15). La extensión de estas reacciones secundarias aumenta con la conversión. El esquema básico de reacción de ODH de propano es el siguiente:



En el diseño de las condiciones de reacción se debe tener cuidado para evitar las mezclas explosivas y por ello se deben diseñar los experimentos evitando tales condiciones.

En bibliografía se observa que se han estudiado varios tipos de catalizadores para la reacción de ODH de alcanos, basados en óxidos (típicamente óxidos de metales de transición) reducibles y no-reducibles. En particular, la ODH de etano se ha estudiado sobre óxidos no-reducibles tales como óxidos de alcalinotérreos y de tierras raras dopados con haluros y/o metales alcalinos (p. ej. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO) a temperaturas superiores a 873 K (16-19). Estos materiales han



mostrado selectividades y rendimientos altos hacia etileno, sin embargo también han mostrado varios inconvenientes que limitan su aplicabilidad para reacciones de ODH, entre ellos, altas temperaturas de operación, mecanismos simultáneos homogéneos-heterogéneos y baja estabilidad de los catalizadores.

Los óxidos reducibles tales como los óxidos de metales de transición, tanto másicos como soportados, se han estudiado extensivamente para la reacción de ODH de alcanos, en particular, de etano y propano. Típicamente se emplean catalizadores basados en óxidos de vanadio. En el caso de los catalizadores másicos, el grupo de investigación de Thorsteinson en 1978 presentó uno de los mejores catalizadores en la reacción de ODH de etano, el cual consiste en una mezcla másica de los óxidos de Mo-V-Nb, la cual demuestra ser eficiente trabajando a temperaturas bajas (20). Este estudio ha desatado un gran interés por el estudio de una gran variedad de óxidos metálicos mixtos que ha sido probada empleando métodos combinatorios (21). López Nieto y colaboradores han desarrollado un catalizador mixto másico basado en óxidos mixtos de Mo-V-Te-Nb, que exhibe un rendimiento alrededor de 75% a etileno a temperaturas bajas de reacción (350-400°C). La actividad mejorada de estos catalizadores se ha relacionado con la presencia de la fase ortorrómbica multi-funcional  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  (M = Mo, V, Nb) (22). Sin embargo, la mayoría de los óxidos mixtos másicos de metales de transición que se han estudiado han sido aplicadas, entre otras, en la reacción de ODH de etano para la obtención de etileno (20,22-25) y para la reacción de oxidación de propano para la obtención de ácido acrílico (26-36).

Los óxidos metálicos soportados muestran unas propiedades catalíticas y electrónicas totalmente diferentes a las observadas para los óxidos metálicos másicos ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (7,9,12,37). Sin embargo, el comportamiento catalítico de estos óxidos metálicos se ve realzado drásticamente cuando se

mezclan con otros óxidos o cuando se soportan en otros óxidos metálicos con mayores áreas superficiales (2,7-14,37,38). Los soportes más comúnmente empleados son  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{SiO}_2$ . Recientemente, estos catalizadores de óxidos metálicos soportados han recibido gran interés debido a sus propiedades de alta resistencia mecánica, mayor estabilidad térmica y mayor área superficial. En concreto, los catalizadores de óxido de vanadio, molibdeno y cromo soportados han mostrado ser los sistemas más selectivos y activos para reacción de ODH de alcanos (2,7-14,37-56) y son comúnmente usados.

La mayoría de estos estudios han tenido como objetivo la determinación de las relaciones estructura-actividad para la reacción de ODH de alcanos en catalizadores de óxidos metálicos soportados. Se han empleado varias técnicas de caracterización tales como DRX, Raman, FTIR, XPS, TPR, ESR y UV-Vis-DRS, tanto ex-situ como in-situ, para dilucidar las estructuras moleculares de las distintas especies de óxidos metálicos superficiales presentes en el óxido soporte (12,37,38,57). Se ha observado que la coordinación de las especies de óxidos metálicos superficiales y la energía de interacción de las especies superficiales y del soporte dependen del óxido metálico específico, del recubrimiento de la superficie y del óxido soporte específico. La correlación de la estructura y la reactividad de los catalizadores de óxidos metálicos soportados revela que las especies de óxidos metálicos superficiales dispersos son las fases activas responsables de la actividad en la oxidación de alcanos (12).

Se han descrito varias rutas para describir la cinética de la reacción de ODH de alcanos y para investigar el mecanismo de reacción. Algunos de estos estudios han mostrado que la reacción de ODH de alcanos sobre catalizadores de óxidos metálicos reducibles sigue el clásico ciclo rédox, o modelo de reacción de Mars van Krevelen (MvK) (58 y referencias incluidas allí). La secuencia de

reacción MvK sugiere que el catalizador de óxido reducible opera en dos pasos para la oxidación de alcanos. En el primer paso, la molécula del alcano reacciona con el oxígeno de red del catalizador para formar los productos y en el segundo paso, el sitio reducido es re-oxidado por  $O_2$  de la fase gaseosa para completar el ciclo redox (59):



El paso limitante de la velocidad de reacción parece estar determinado por la activación del enlace C-H del hidrocarburo. Sin embargo, los detalles de esta activación están todavía en debate. En este sentido, la naturaleza del catalizador junto con sus propiedades redox y ácidas, afectan en gran medida el mecanismo de la reacción de oxidación. Los pasos requeridos para la deshidrogenación oxidativa de propano son los siguientes:

- 1) Adsorción débil del propano por interacción con oxígeno de la red ( $O^*$ ).



- 2) Activación del enlace C-H por abstracción de un átomo de H del propano adsorbido, utilizando el átomo de oxígeno vecino.



- 3) Desorción del propileno por eliminación de un hidróxido.



4) Recombinación de los grupos OH para formar agua y centros M reducidos (\*)



5) Reoxidación de centros M vía quimisorción disociativa del O<sub>2</sub>.



En el esquema, O\* representa un oxígeno proveniente de la red del óxido metálico soportado; M representa el metal; OH\* es un grupo hidroxilo en M-O-H; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O\* representa un propilo adsorbido unido al metal a través de un átomo de oxígeno (M-O-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O\*) y \* representa una vacante superficial asociada con un átomo M<sup>n+</sup> en la red MO<sub>x</sub>.

Estudios de marcaje isotópico para la reacción de ODH de propano en catalizadores de óxidos de vanadio y de molibdeno soportados en ZrO<sub>2</sub> (45,60) y de óxidos mixtos de VCrMnXO<sub>x</sub> soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (61) confirman que la cinética de reacción es consistente con una secuencia de reacción de Mars van Krevelen.

---

## **1.2. Estructura de catalizadores de óxidos metálicos soportados**

---

Los catalizadores de óxidos metálicos soportados (óxidos de vanadio, molibdeno y cromo) se preparan depositando la fase de óxido metálico sobre un óxido soporte con un alto área superficial (p. ej.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc.) (12). Los catalizadores de óxidos metálicos soportados muestran numerosas aplicaciones en reacciones de oxidación parcial (9,12). Se ha propuesto que los principales factores que controlan la actividad y selectividad de los óxidos metálicos soportados son: las estructuras moleculares, los estados de oxidación y la estabilidad de la fase superficial del óxido metálico, y la interacción óxido metálico superficial-soporte (9,12,37,38). La presencia de aditivos también afecta la estructura y reactividad de los catalizadores de óxidos metálicos soportados mediante la alteración de sus propiedades redox y ácido-base (7,11,12).

Se han empleado varias técnicas de caracterización para dilucidar las estructuras moleculares y los estados de oxidación de las especies superficiales de los óxidos metálicos presentes en los diferentes óxidos soportes. Entre ellos han sido empleadas extensamente la espectroscopia Raman (62-96), la espectroscopia de infrarrojo (IR) (96-100), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) (91,94,101,102), espectroscopia de reflectancia difusa de UV-Vis (DRS) (88,90,92,93,103-105), resonancia paramagnética de electrón (EPR) (100,106-109), espectroscopia de absorción de rayos X de estructura fina (XAFS) (85,88,89,110), resonancia magnética nuclear de estado sólido (NMR) (91,111-116). En particular, la espectroscopia Raman es una herramienta de caracterización potente para proporcionar información a nivel molecular bajo condiciones ex-situ e in-situ (temperatura y presión) y puede discriminar entre diferentes entornos de coordinación de los óxidos metálicos (V, Mo, Cr entre

otros) y longitudes de enlace (12,57,95). Estas técnicas revelan que las especies superficiales de óxidos metálicos, en general, existen esencialmente en tres estados en los óxidos soporte: especies de óxidos metálicos monoméricos o aislados, especies de óxidos metálicos poliméricos y cristales tridimensionales de óxidos metálicos. También han revelado que la estructura molecular y los estados de oxidación de las especies de óxidos metálicos superficiales dependen fuertemente del tipo de entorno (humedad, temperatura, gases oxidantes y reductores). En este punto, es conveniente destacar dos puntos importantes a tener en cuenta en lo que respecta a la estructura de estos catalizadores soportados de óxidos de metales de transición: i) empleo del término “monocapa” y ii) influencia del método de síntesis.

### ***Contenido de monocapa en catalizadores soportados de óxidos metálicos***

El contenido de “monocapa” superficial del óxido soportado se define como la cantidad máxima de la fase de óxido metálico que permanece dispersa, de forma amorfa o bidimensional en el óxido soporte en condiciones oxidantes (12,57,117) sin que se segregue del soporte formando agregados tridimensionales en los que no toda la fase de óxido está expuesta. Este contenido de monocapa más propiamente se concibe como el “límite de dispersión”. Las especies superficiales se encuentran estabilizadas por su interacción con los grupos hidroxilos del soporte, y la cantidad de estos hidroxilos debe determinar el límite de dispersión del óxido soportado. Consideraciones puramente geométricas no proporcionarían una estimación correcta del límite de dispersión debido a que no se tiene en cuenta la estabilización química de las especies superficiales. Este valor de “monocapa” podría determinarse experimentalmente por difracción de rayos X, pero es una metodología que necesita dominios grandes, de al menos 4

nm, para poder detectarlos. Por otro lado, la espectroscopia Raman es sensible a la mínima expresión de estructura regular cristalina, con lo que los límites de dispersión pueden determinarse con extremada precisión a partir de esta técnica de caracterización. A partir de la longitud del enlace V–O de  $V_2O_5$  cristalino, se ha estimado que una capa de polioxovanadato bidimensional y una capa de óxido de vanadio aislado monomérico corresponden a una densidad superficial de 10 y 2.5 átomos de V/nm<sup>2</sup> respectivamente (12,57). Hay trabajos en los que se ha determinado experimentalmente a partir de espectroscopia Raman, el contenido de óxido necesario para obtener una monocapa nominal para el óxido de vanadio en diferentes óxidos soporte y se ha obtenido un valor de 7-8 átomos de V/nm<sup>2</sup> (12,57,118), lo que correspondería a un escenario donde hay especies de óxidos dispersos y poliméricos. Este valor se mantiene para todos los óxidos soporte ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ) salvo  $SiO_2$ , donde el contenido de monocapa se alcanza con 0.7 átomos de V/nm<sup>2</sup>.

El contenido correspondiente a la monocapa también se ha obtenido experimentalmente para el caso del óxido de molibdeno mediante espectroscopia Raman y es de 4.6 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> en todos los óxidos soporte ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ) salvo  $SiO_2$  (85,46).

En el caso del óxido de cromo, los valores experimentales de contenido de monocapa obtenidos a partir de espectroscopia Raman varían según el óxido soporte y se indican a continuación: 4.6 átomos de Cr/nm<sup>2</sup> en  $Al_2O_3$ , 6.6 átomos de Cr/nm<sup>2</sup> en  $TiO_2$ , 9.0 átomos de Cr/nm<sup>2</sup> en  $ZrO_2$  y 0.6 átomos de Cr/nm<sup>2</sup> en  $SiO_2$ . La determinación del recubrimiento de monocapa del óxido de cromo sobre  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  se dificulta debido al solapamiento de las bandas de cristales de  $Cr_2O_3$  a 550 cm<sup>-1</sup> con aquellas de los soportes  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  (57).

### **Influencia del método de síntesis**

Estudios Raman en ambiente e in-situ llevados a cabo por Machej et al. (65) en catalizadores de óxido de vanadio y óxido de Mo soportados en  $\text{TiO}_2$ , preparados por métodos diferentes (impregnación acuosa y secado, impregnación por humedad incipiente, grafting, equilibrio de adsorción, impregnación seca), indican que todos los catalizadores de óxidos metálicos soportados (óxido de vanadio y óxido de molibdeno) están formados esencialmente por las mismas configuraciones de óxidos metálicos al cabo de tratamientos prolongados de calcinación. Estos resultados sugieren que el método de preparación parece no tener influencia en el entorno de coordinación local de los óxidos metálicos soportados. Sin embargo, sí tiene influencia en la cantidad de óxido metálico que se puede depositar en un determinado óxido soporte sin que se lleguen a formar óxidos metálicos máxicos ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ), es decir, en el contenido de monocapa (37,65). Por tanto, el método de preparación puede afectar la dispersión del óxido metálico superficial, de modo que por ejemplo el método de humedad incipiente consigue catalizadores con una mayor dispersión superficial que el método de impregnación acuosa y secado.

A continuación se resumen las estructuras de las especies de óxidos metálicos superficiales que se encuentran presentes en el óxido soporte bajo diferentes condiciones de su entorno.

#### ***1.2.1. Estructura de óxidos metálicos superficiales hidratados***

Las especies de óxidos metálicos superficiales (óxidos de vanadio, molibdeno y cromo) presentes en un óxido soporte se encuentran hidratadas en



condiciones ambiente (temperatura ambiente y aire) (57,62-73). Bajo estas condiciones, tiene lugar una solvatación extensa de las especies de óxidos metálicos superficiales y estos óxidos se encuentran presentes dentro de una fina película acuosa que corresponde a múltiples monocapas de humedad (63,69,95). Por tanto, las estructuras moleculares de los óxidos metálicos superficiales hidratados corresponden a las que se presentan en solución acuosa. Muchos estudios de caracterización estructural, en particular, la espectroscopia Raman, han sido capaces de discriminar entre los distintos tipos de especies superficiales de óxidos metálicos hidratados en función del óxido soporte específico ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{SiO}_2$ ) y del contenido del óxido metálico (63,69,95). Se ha visto que las estructuras moleculares de las especies de óxidos metálicos superficiales hidratados están determinadas por el pH neto de la capa superficial hidratada, el cual depende del punto de carga cero de la superficie (PZC) (63). Además, las especies de óxido metálico superficial presentan las mismas estructuras moleculares que están presentes en disolución acuosa con los mismos valores de pH netos. Para valores de pH altos, los óxidos metálicos hidratados tienden a estar presentes en forma de unidades aisladas de  $\text{MO}_4$  ( $\text{VO}_4$ ,  $\text{MoO}_4$  y  $\text{CrO}_4$ ). Para valores de pH bajos, los óxidos metálicos hidratados tienden a estar presentes como cadenas lineares poliméricas  $((\text{CrO}_3)_n$  donde  $n \geq 2$ ) y clusters ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{26}$ ) (57,95). Por tanto, se ha concluido que únicamente hace falta el conocimiento del valor del pH neto a PZC de un sistema de un óxido metálico soportado hidratado para poder predecir las estructuras hidratadas de las especies de óxidos metálicos soportados.

Las estructuras moleculares del óxido de vanadio presentes bajo condiciones ambiente corresponden a las estructuras típicas de los óxidos de vanadio presentes en disolución acuosa: ortovanadato ( $\text{VO}_4$ ), pirovanadato ( $\text{V}_2\text{O}_7$ ),

metavanadato ( $\text{VO}_3$ )<sub>n</sub> y decavanadato ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ). A contenidos altos que superan el contenido de monocapa, se forma también  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristalino (57).

Hu et al. (85) han utilizado la espectroscopia Raman y la espectroscopia de absorción de rayos X de barrera cercana  $L_3$  de Mo (XANES) para la investigación de estructuras moleculares de las especies superficiales de óxido de molibdeno y las simetrías de los sitios locales. Bajo condiciones ambiente, las estructuras de las especies de óxidos de molibdeno superficiales hidratadas presentes en los soportes  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  son: especies aisladas de coordinación tetraédrica de molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) a contenidos bajos de Mo; y clusters poliméricos de coordinación octaédrica ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  ó  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ) a s altas de Mo. En el caso de óxido de molibdeno soportado en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , las especies predominantes son clusters hidratados de polimolibdato ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ) para todos los contenidos de óxido de molibdeno. A contenidos por encima de la de monocapa, también se ha observado formación de  $\text{MoO}_3$  cristalino.

Hardcastle y Wachs (67) han estudiado la interacción del óxido de cromo con  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  bajo condiciones ambiente para contenidos comprendidos en el intervalo de 0.5 a 5 % de masa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Han llegado a la conclusión de que el óxido de cromo superficial se presenta en forma de monómeros y dímeros en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en forma de monómeros y posiblemente dímeros en  $\text{TiO}_2$ , y en forma de monómeros y polímeros en  $\text{SiO}_2$ . A contenidos por encima de los de monocapa, aparecen además cristales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Vuurman et al. (96) han empleado espectroscopia Raman para realizar un análisis estructural detallado de los catalizadores de óxido de cromo soportados. Han estudiado la influencia del pH en la distribución de las especies de óxidos de cromo superficiales utilizando para ello los espectros Raman en condiciones ambiente de disoluciones de  $\text{CrO}_3$  en un amplio rango de pH's. En condiciones de pH básico, el  $\text{CrO}_3$  se presenta como

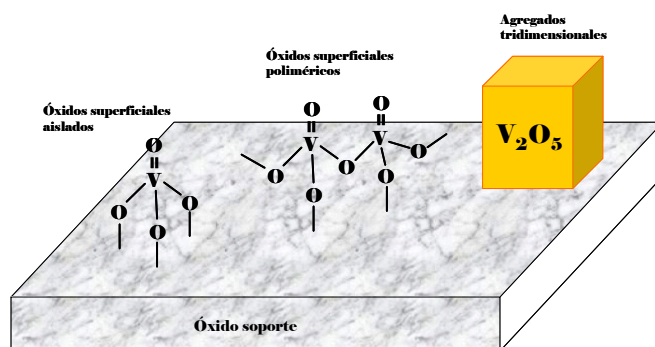
$\text{CrO}_4^{2-}$  pero bajo condiciones ácidas y a concentraciones mayores de cromo, la especie mayoritaria producida es  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Bajo condiciones ácidas extremas (30% Cr), se han llegado a identificar especies de  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$  y  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$  han llegado a ser identificadas.

Por tanto las estructuras moleculares hidratadas de las especies de óxidos metálicos superficiales presentes en los óxidos soporte son parecidas a las estructuras que presentan en solución acuosa y se ven influidas por la naturaleza del óxido soporte y por la cantidad de especies de óxido metálico presentes en los catalizadores. Las estructuras moleculares de las especies de óxidos metálicos superficiales hidratadas se pueden predecir de una manera satisfactoria a partir del modelo de pH a PZC. Este modelo de pH a PZC también se ha aplicado de manera satisfactoria para comprender el efecto de aditivos y de la temperatura de calcinación en la estructura molecular de las especies de óxidos metálicos superficiales (69).

### *1.2.2. Estructura de especies superficiales de óxidos metálicos deshidratados*

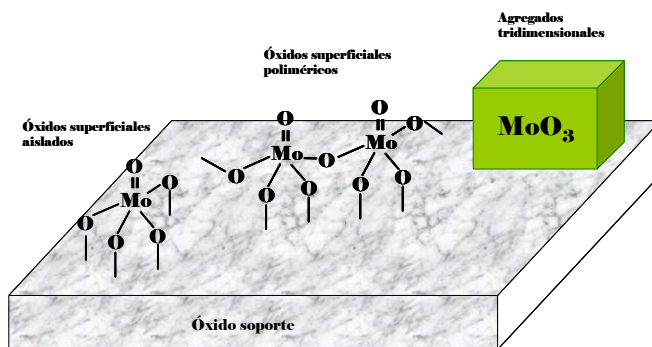
Bajo condiciones deshidratantes (en flujo de aire a 393-973 K), la capa de agua adsorbida sobre las especies de óxidos metálicos superficiales hidratados es eliminada y se forman especies de óxidos metálicos superficiales deshidratadas que se enlazan directamente a la superficie del soporte mediante puentes de oxígeno a partir de reacciones ácido-base de los óxidos metálicos con los grupos hidroxilo superficiales del soporte (12,57,95). Los estudios de caracterización revelan que las estructuras moleculares de las especies de óxidos metálicos superficiales deshidratados son diferentes a las observadas para las mismas especies en condiciones hidratadas (12,57,95). Estudios de caracterización

espectroscópica sugieren que las especies de óxido de vanadio soportadas en distintos soportes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) poseen todos esencialmente estructuras moleculares similares (37,57). A bajos contenidos de óxido de vanadio los óxidos de vanadio soportados están constituidos por unidades aisladas de  $\text{VO}_4$ , formadas por un enlace terminal mono-oxo  $\text{V}=\text{O}$  y tres enlaces puente  $\text{V}-\text{O}-\text{Soporte}$ . Al aumentar el contenido de óxido de vanadio soportado, aumenta el número de cadenas diméricas y poliméricas, excepto en el caso de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ . Las especies poliméricas de óxido de vanadio consisten en un enlace terminal  $\text{V}=\text{O}$ , un enlace  $\text{V}-\text{O}-\text{Soporte}$  y dos enlaces puente  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ . A contenidos mayores de óxido de vanadio, una fracción pequeña de las especies de óxido de vanadio soportadas presenta una coordinación octaédrica (unidades  $\text{VO}_6$ ). Las especies superficiales de óxido de vanadio en  $\text{SiO}_2$  consisten únicamente en unidades aisladas de  $\text{VO}_4$  constituidas por un enlace terminal  $\text{V}=\text{O}$  y tres enlaces puente  $\text{V}-\text{O}-\text{Si}$  (coordinación trigonal piramidal). A contenidos muy altos, que superan el contenido teórico de monocapa, se observa la formación de agregados tridimensionales de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (57). La Figura 1.1. esquematiza las distintas estructuras de los óxidos de vanadio que se encuentran en la superficie de los óxidos soporte.



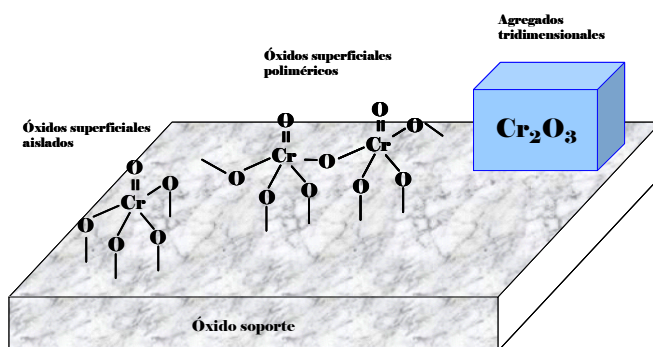
**Figura 1.1.** Esquema de las diferentes estructuras de óxido de vanadio soportado.

También se han investigado las estructuras moleculares de catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de óxido de molibdeno (VI) empleando técnicas complementarias de caracterización estructural (74,86,119-127). Estudios llevados a cabo bajo condiciones deshidratadas mediante espectroscopia Raman in-situ y XANES (85,86) sugieren que las especies de óxido de molibdeno presentes en la superficie en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poseen una estructura tetraédrica aislada muy distorsionada (caracterizada por el estiramiento  $\text{Mo}=\text{O}$  a  $\sim 990\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  en Raman) cuando los contenidos son bajos. A altos contenidos, se forman especies polimolibdato de coordinación octaédrica altamente distorsionadas (caracterizadas por el modo estiramiento asimétrico a  $\sim 850\text{ cm}^{-1}$  en Raman) junto con especies aisladas tetraédricas. En el caso de óxido de molibdeno soportado en  $\text{SiO}_2$ , las especies superficiales de óxido de molibdeno se encuentran aisladas y muy distorsionadas y poseen una simetría entre tetraédrica y octaédrica a cualquier (85,86). A contenidos superiores a la monocapa, se forman agregados tridimensionales de  $\text{MoO}_3$  (57). La Figura 1.2. muestra las diferentes estructuras del óxido de molibdeno soportado.



**Figura 1.2.** Esquema de las diferentes estructuras de óxido de molibdeno soportado.

Los estudios in-situ de Raman e IR revelan la presencia de dos especies superficiales de óxido de cromo (VI) en la superficies de los soportes  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : especies monoméricas (caracterizadas por la frecuencia de estiramiento del enlace  $\text{Cr} = \text{O}$  a  $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ ) y especies poliméricas (presentan un modo de estiramiento a frecuencia  $\sim 1005\text{-}1010 \text{ cm}^{-1}$  y un modo de ‘bending’ del enlace  $\text{Cr-O-Cr}$  a  $850\text{-}880 \text{ cm}^{-1}$ ) (75,80,82). La relación relativa de estas dos especies parece ser independiente del contenido total del óxido de cromo ya que las intensidades relativas y las posiciones de las bandas en los espectros Raman y de IR son parecidas para las distintos contenidos estudiados. Sin embargo, la distribución de las especies monoméricas y poliméricas parece variar según el soporte empleado, de manera que se ha observado que la relación de especies poliméricas frente a monoméricas crece en el orden  $\text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$ . A contenidos superiores a la monocapa se forman cristales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (**¡Error! Marcador no definido.**). La Figura 1.3. esquematiza las diferentes estructuras del óxido de cromo soportado.



**Figura 1.3.** Esquema de las diferentes estructuras de óxido de molibdeno soportado.

En general, a altos contenidos donde se supera el límite de dispersión, las especies de óxidos metálicos superficiales se agregan para formar cristales

tridimensionales de los óxidos metálicos ( $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  y  $Cr_2O_3$ ) (57). Por tanto, las observaciones mencionadas hasta ahora sugieren que las especies formadas y sus concentraciones relativas (monoméricos y poliméricos) dependen en gran medida de la naturaleza del óxido soporte y del contenido de óxido metálico. Estudios espectroscópicos in-situ de Raman e IR también sugieren que las especies de óxidos metálicos deshidratados poseen únicamente un enlace terminal  $M=O$  (donde M es V, Mo ó Cr) (57), debido a que presentan la misma posición de la banda de vibración fundamental detectada por ambas técnicas. Esto ha sido confirmado por estudios llevados a cabo por Weckhuysen et al. (82,83) donde se combinan estudios de Raman in-situ y marcaje de oxígeno-18. Se ha observado así que los óxidos  $V_2O_5$ ,  $CrO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $WO_3$  y  $Re_2O_7$  soportados en  $ZrO_2$  poseen una estructura mono-oxo en condiciones deshidratadas independientemente del grado de polimerización.

### *1.2.3. Influencia de aditivos en la estructura de catalizadores de óxidos metálicos soportados*

Los aditivos pueden clasificarse en dos categorías basadas en su interacción con el óxido soportado: aditivos no-interactuantes y aditivos interactuantes. Los *aditivos no-interactuantes* se definen como óxidos metálicos superficiales que se coordinan preferiblemente con el óxido soporte antes que con las especies superficiales de los óxidos metálicos bajo condiciones deshidratadas, mientras que los *aditivos interactuantes* se definen como aquellos óxidos metálicos superficiales que preferiblemente se coordinan con las especies superficiales de los óxidos metálicos superficiales, antes que con el óxido soporte, bajo condiciones deshidratadas (12,69). Esta definición tiene un carácter estructural, pues funcionalmente los aditivos pueden afectar a la reactividad, acidez o reducibilidad del sistema.

**Catalizadores soportados de óxido de vanadio**

En el caso de los catalizadores soportados de óxido de vanadio, los óxidos de W, Nb, S, Si, Mo, Ni, Co y Fe (12,69) se han empleado como aditivos no-interactuantes en catalizadores de óxido de vanadio soportados. Se ha observado que los aditivos no-interactuantes no se coordinan pero indirectamente afectan la estructura molecular de las especies superficiales de óxido de vanadio mediante interacciones laterales y se ha observado que estas interacciones laterales tienen influencia en la relación de especies polimerizadas frente a especies de óxido de vanadio aisladas en catalizadores de óxidos metálicos soportados (12). Los óxidos de P y de los metales alcalinos/alcalinotérreos (K, Na, Ca, etc.) se han utilizado como aditivos interactuantes de catalizadores soportados de óxido de vanadio y tienden a formar complejos con las especies de óxidos de vanadio superficiales ácidos (12). Los aditivos básicos alcalinos/alcalinotérreos no varían la coordinación de las especies superficiales de óxido de vanadio, pero sí afectan la longitud del enlace V-O, aumentando la longitud del enlace V=O y consecuentemente, disminuyendo la longitud de los enlaces puente V-O (12). Bajo condiciones deshidratadas, la interacción del óxido de P con el óxido de vanadio superficial resulta en fases cristalinas  $\text{VOPO}_4$  a expensas de la fase superficial de óxido de vanadio, debido a la fuerte interacción entre estos dos óxidos (12,69). La adición de P así como de óxidos de alcalinos y alcalinotérreos a catalizadores de óxido de vanadio soportados en  $\text{SiO}_2$  da lugar a la formación de compuestos cristalinos de vanadatos independientemente del orden de introducción de los aditivos (12,69). Por tanto, la influencia de algunos aditivos en la estructura de especies superficiales de óxido de vanadio puede llegar a ser significativo.



### **Catalizadores soportados de óxido de molibdeno**

En el caso de los catalizadores soportados de óxido de molibdeno, Chen et al. han estudiado el efecto de la adición de algunos óxidos alcalinos en catalizadores de óxido de molibdeno soportados en  $\text{ZrO}_2$ , concretamente, Cs, K, Li y sus estudios indican que estos aditivos son no-interactuantes cuando la relación atómica aditivo:Mo es menor a 0.2 (128). Pero por espectroscopia Raman y DRX se detectan modificaciones electrónicas de los centros  $\text{Mo}^{6+}$  en presencia de estos aditivos alcalinos. Sin embargo, en óxido de molibdeno sobre  $\text{SiO}_2$ , el efecto del aditivo alcalino es evidente, incluso a relaciones aditivo: Mo < 0.01 (94). Abello et al. también han estudiado el efecto de algunos aditivos: Li y Cr y observan que en catalizadores con 13% en peso de  $\text{MoO}_3$  soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , dopados con Li, este sí influye en la estructura de los óxidos de Mo superficiales, debilitando el doble enlace terminal  $\text{Mo}=\text{O}$  (48) mientras que la presencia del Cr no afecta a la estructura de los óxidos de Mo superficiales (47).

### **Catalizadores soportados de óxido de cromo**

El efecto de diferentes aditivos en los catalizadores de óxido de cromo soportado también ha sido estudiado (52,129,130). Neri et al. han estudiado el efecto de la incorporación de Ca en catalizadores de óxido de cromo soportado en alúmina y sus resultados de caracterización indican que el Ca es un aditivo interactuante que influye en la distribución de los sitios activos (129). A bajos contenidos de Ca, se promueve la formación de especies dispersas de  $\text{Cr}^{6+}$  mientras que a altos contenidos de Ca se forman especies másicas de cromatos de Ca. Los estudios del efecto de la adición de K a catalizadores de óxido de cromo soportado en alúmina, llevados a cabo por Rombi et al. (130) confirman que el K es un aditivo interactuante. Se observa que al aumentar el contenido de K, la

concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  aumenta, llevando a la formación de cromatos de K probablemente a expensas de especies de  $\text{Cr}^{3+}$ .

---

### 1.3. Reactividad de catalizadores de óxidos metálicos soportados en la reacción de ODH de propano

---

#### 1.3.1. Catalizadores soportados de óxido de vanadio

Los catalizadores soportados de óxido de vanadio se han empleado extensamente para la deshidrogenación oxidativa (ODH) de propano (117,118,128,131-164). Eon et al. (131) han observado que los óxidos de vanadio soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se encuentran recubiertos por una capa de vanadato a contenidos cercanos al límite de dispersión y de la curva selectividad-conversión obtenida postulan que hay un único sitio activo responsable de la reacción de ODH de propano (131). Se han probado catalizadores soportados en alúmina de los óxidos de V, Cr, Mn, Zr y Ba para la reacción de ODH de propano y se ha observado que los productos principales son  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , CO y  $\text{CO}_2$  (132). La conversión máxima de propano (26%) se ha obtenido con el óxido de vanadio a 723 K, donde los otros óxidos metálicos han mostrado valores de conversión menores (9-17%). El orden de los catalizadores respecto a la selectividad hacia propileno a 723 K es de V (66.1%) > Cr (54.1%) > Zr (37.3%) > Mn (34.5%) > Ba (14.1%). Watling et al. (134) han estudiado el ODH de propano en catalizadores con contenido de monocapa de  $\text{V}_2\text{O}_5$  soportados en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y han observado que las variaciones en el entorno químico del ion vanadio no causan cambios significativos en la actividad por sitio activo y por tanto, todos los catalizadores muestran valores de TOF parecidos cuando las velocidades se normalizan a la concentración del V en la superficie. La selectividad hacia propileno por lo

contrario depende mucho de la naturaleza del catalizador ya que la readsorción e interacción del propileno con los sitios ácidos lleva a una oxidación total. Por tanto concluyen que el factor clave para el diseño de catalizadores selectivos en deshidrogenación oxidativa es una optimización de la adsorción débil del propano.

Khodakov et al. (137) han estudiado el efecto del soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ ) en la estructura y el comportamiento catalítico de óxidos de vanadio soportado en ODH de propano en un amplio intervalo de densidades superficiales de  $\text{VO}_x$  ( $0.5\text{-}15.0 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$ ). Los resultados obtenidos por difracción de rayos X, Raman y los espectros de UV-Vis, en estos estudios, revelan que el óxido de vanadio existe en forma de especies altamente dispersas a densidades superficiales inferiores a  $7 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , y en forma de cristales de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en  $\text{SiO}_2$ . Las superficies de soporte que se encuentran recubiertas predominantemente por estructuras de polivanadato o pequeños clusters de  $\text{V}_2\text{O}_5$  que contienen enlaces V-O-V ó V=O conducen a altas velocidades de ODH y altas selectividades. Las velocidades de ODH de propano (por átomo de V) en óxidos de vanadio soportados disminuyen en la secuencia:  $\text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{HfO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ . Las velocidades de ODH de propano aumentan inicialmente al subir el contenido de óxido de vanadio en todos los soportes hasta alcanzar la monocapa y luego, eventualmente disminuyen debido a la formación de  $\text{V}_2\text{O}_5$  másico con una reactividad superficial específica baja. La evaluación de los patrones de reducción termo-programada en catalizadores de óxido de vanadio soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{MgO}$  sugiere que la reducibilidad de las especies de V y el grado de reducción se ven afectadas por el carácter ácido-base del soporte (138). En base a los resultados obtenidos, se ha confirmado que la actividad catalítica en ODH de propano se ve influenciada por la reducibilidad y la estructura de las especies de V en la superficie. Se ha observado que  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  es el catalizador más activo, mientras que  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  es el más selectivo hacia propileno (138).

Kondratenko y Baerns (140) han investigado el ODH de propano sobre una serie de catalizadores  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.5-9.5 % en peso de vanadio) utilizando diferentes gases oxidantes, es decir,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ . De sus estudios han concluido que la concentración en estado estacionario del oxígeno activo de red que participa en la activación del propano y propileno se debe optimizar para controlar la oxidación selectiva y las reacciones de combustión, lo cual se ha conseguido empleando  $\text{N}_2\text{O}$  como oxidante en vez de  $\text{O}_2$ . Al reemplazar el  $\text{O}_2$  por  $\text{N}_2\text{O}$ , la actividad total disminuye, mientras que la selectividad hacia propileno aumenta para una misma conversión de propano.

Gao et al. (141) han estudiado las estructuras moleculares y los estados de oxidación de catalizadores soportados de 1-5 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  durante ODH de propano, variando la proporción de  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$  de la alimentación y utilizando UV-Vis-IR DRS y espectroscopia Raman. Sus resultados indican que el grado de reducción de los cationes superficiales de V (V) a cationes V(IV)/V(III) en condiciones de reacción en estado estacionario aumenta con la relación  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ . El estado de oxidación de las especies superficiales de óxido de vanadio, que es función de la relación  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$  y del contenido de óxido de vanadio afecta en gran medida la selectividad del catalizador. Los ambientes ricos en oxígeno dan lugar a las mayores selectividades hacia propileno, sugiriendo que la producción de propileno se ve favorecida en presencia de especies de óxidos de vanadio superficiales altamente oxidadas presentes en los catalizadores soportados de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ .

### *1.3.2. Catalizadores soportados de óxido de molibdeno*

Los catalizadores soportados de óxido de molibdeno también han sido probados para el ODH de propano (39-48). La influencia del contenido de óxido

de molibdeno en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se ha estudiado para ODH de propano (42-46) y los resultados obtenidos indican que al aumentar el contenido de molibdeno desde 3.6 hasta 12.7 % en masa, la conversión de propano aumenta en paralelo con la acidez y la reducibilidad. A conversiones superiores a 20%, la selectividad a propileno se mantiene constante con un valor de 25%, independientemente del contenido en molibdeno (42). También se ha observado que las velocidades de ODH (por átomo de Mo) aumentan con el contenido hasta alcanzar el contenido equivalente a la monocapa ( $4.6 \text{ át. Mo/nm}^2$ ) y después disminuyen como consecuencia de la pérdida de accesibilidad a los sitios activos causada por la formación de cristales de  $\text{MoO}_3$  (46).

### *1.3.3. Catalizadores soportados de óxido de cromo*

Los sistemas soportados de óxido de cromo son sistemas catalíticos idóneos para la reacción de ODH de propano (49-56). Cherian et al. (49) han estudiado el efecto del contenido de óxidos soportados, de los precursores y del área superficial del soporte para catalizadores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (CrAl) y a partir de sus resultados sugieren que el TOF para la reacción de ODH de propano es independiente del recubrimiento para las especies de óxido de cromo superficiales. Similares resultados se han observado en estudios realizados con catalizadores del sistema  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  (CrNb) (50). Los estudios de ODH de propano con catalizadores de CrAl y CrNb revelan que la actividad aumenta con el contenido hasta alcanzar el contenido correspondiente a la monocapa y luego disminuye debido a la presencia de cristales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Al relacionar el TOF con la información estructural se sugiere que las especies monoméricas y poliméricas de las especies de óxido de cromo son igualmente activas para la reacción de ODH de propano. Al comparar los valores de TOF de las especies de óxido de cromo superficiales en los diferentes soportes, se observa que los valores varían en el

orden  $\text{CrNb} \sim \text{CrTi} \sim \text{CrSi} > \text{CrAl} > \text{CrSiAl}$  (50,51). Las selectividades a propileno de los catalizadores CrNb son altas variando en el intervalo de 82 a 88%. Aparentemente no hay influencia del contenido de óxido de cromo en la selectividad (50). Para los sistemas CrAl y CrTi, la selectividad a propileno aumenta con el contenido de óxido de cromo hasta alcanzar el contenido de monocapa (49,51). El aumento en selectividad es debido a que decrece el número de sitios expuestos en la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , los cuales degradan al propileno.

Al-Zahrani et al. (54) han estudiado los efectos del contenido de óxido de cromo, soportes diferentes, precursores diferentes y condiciones de reacción diferentes para catalizadores soportados de óxido de cromo para obtener un catalizador idóneo para la reacción de ODH de propano. Entre los distintos soportes ( $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) investigados, han observado que  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presenta el mejor comportamiento catalítico. También han observado que el catalizador preparado a partir del precursor nitrato de cromo se comporta mejor que los catalizadores preparados a partir de otros precursores. La conversión de propano y la selectividad hacia propileno aumentan al aumentar el contenido de óxido de cromo hasta 10% en peso y luego disminuyen. El catalizador de 10% en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  exhibe la máxima selectividad a propileno con un valor de 61% mientras que el rendimiento es de 18% a 773 K.

### *1.3.4. Influencia de aditivos y óxidos secundarios en la actividad en ODH de alcanos*

La incorporación de aditivos en los catalizadores de óxidos metálicos soportados altera la actividad y selectividad en las reacciones de deshidrogenación

oxidativa. Los cambios producidos dependen de la naturaleza de las interacciones de los aditivos con las especies de óxidos metálicos superficiales activas (12).

### **Catalizadores soportados de óxido de vanadio**

El efecto de promotores alcalinos en el comportamiento catalítico de catalizadores de  $V_2O_5/TiO_2$  ha sido estudiado por Grabowski et al. (43), observándose que en estos catalizadores, independientemente del contenido en vanadio, la actividad total en ODH de propano disminuye en la secuencia: no-promocionado  $\geq Li > K > Rb$ . Estudios recientes han mostrado que la adición de un óxido metálico secundario (óxido de Mo, W, Sb, Li, Na, K, Bi y Cr) al sistema catalítico  $V_2O_5/Al_2O_3$  para ODH de propano resulta en un aumento del rendimiento y la selectividad de propileno (134,154-160).

### **Catalizadores soportados de óxido de molibdeno**

Chen et al. (128) han estudiado el efecto de los óxidos alcalinos (Cs, K, Li) en la actividad catalítica de catalizadores de  $MoO_x/ZrO_2$  para ODH de propano y han observado que la velocidad de ODH de propano decrece al aumentar la relación atómica alcalino/Mo y al aumentar la basicidad del óxido alcalino ( $Cs > K > Li$ ).

Los estudios llevados a cabo por Abello et al. indican que la presencia de Li disminuye la actividad en ODH de propano al aumentar el contenido en Li ya que este sustituye los sitios ácido Brønsted, evitando la oxidación selectiva, pero también reduciendo la actividad total. Consecuentemente, la selectividad hacia propileno aumenta a conversiones bajas (48). En el caso de las muestras dopadas

con Cr (47), se observa que la conversión de propano aumenta al aumentar el contenido de cromo debido a que el cromo aumenta la reducibilidad del catalizador. El cromo además aumenta la basicidad del sistema, sin afectar la selectividad.

### **Catalizadores soportados de óxido de cromo**

Se han estudiado catalizadores de óxido de cromo soportados en alúmina así como óxidos mixtos binarios del tipo óxido de Cr-M/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (donde M es Ni, Co, Mo, W, Ho, La, Li, Cs, ó Bi) (55). De las muestras probadas, el catalizador óxido de Cr-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha demostrado ser el más prometedor. Los estudios de TPR y del efecto de las condiciones de alimentación han mostrado que Cr-Mo es menos reducible que el catalizador de Cr sólo. Esta menor reducibilidad resulta en una menor selectividad a CO<sub>x</sub> y correspondientemente en un aumento de la selectividad hacia propileno. Hay unos valores determinados de la relación Cr/Mo que dan mejores comportamientos catalíticos que los catalizadores de cada uno de estos óxidos solos. Cherian et al. (52) han estudiado el efecto de ciertos aditivos (óxidos de Na, Mo y V) en las propiedades de estructura y reactividad de catalizadores de óxido de cromo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. Al correlacionar la información de caracterización con los resultados de ODH de propano, han observado que el Na es un aditivo interactuante y actúa como veneno en los sitios activos del óxido de cromo tanto en los catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como en TiO<sub>2</sub>. El óxido de vanadio demuestra ser un aditivo no-interactuante y proporciona un sitio activo adicional, aumentando consecuentemente la actividad, tanto en los catalizadores Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. El óxido de molibdeno también es un aditivo no-interactuante en este sistema y no afecta la actividad global de estos catalizadores, pero sí aumenta significativamente la selectividad hacia propileno.



Los estudios de Neri et al. (129) en ODH de isobutano muestran que la presencia de Ca en catalizadores de óxidos de cromo soportados en alúmina aumenta la cantidad de especies dispersas de  $\text{Cr}^{6+}$  a expensas de especies de  $\text{Cr}^{3+}$  hasta contenidos de 2% en peso, aumentando por tanto la actividad de los catalizadores de baja contenido de óxidos dopados con Ca; el Ca disminuye el carácter ácido y aumenta el carácter básicos de estos catalizadores aumentando la selectividad hacia el isobutileno cuando la relación Ca/Cr es baja; cuando la relación Ca/Cr es alta, el Ca favorece la formación de especies de cromato que son menos activos y menos selectivos.

---

## 1.4. Resumen

---

La bibliografía mencionada hasta ahora sobre los estudios de caracterización estructural de catalizadores soportados de óxidos metálicos, óxido de vanadio, molibdeno y cromo, revelan que cuando el contenido del óxido metálico se encuentra por debajo del contenido monocapa teórico, las especies que se encuentran en la superficie del soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{SiO}_2$ ) son especies de óxidos metálicos superficiales dispersas en forma de monómeros y polímeros. Al aumentar el contenido por encima del de la monocapa, se forman agregados tridimensionales de los óxidos metálicos. La estructura, coordinación y las concentraciones relativas de las distintas especies superficiales de óxido metálico dependen fuertemente del contenido total de óxido metálico soportado y de la naturaleza del óxido soporte. Los estudios de reactividad sugieren que las especies de óxidos metálicos superficiales son los sitios activos en las reacciones de ODH de alcanos y son más activos que el correspondiente óxido másico cristalino. Además, se observa que la actividad de oxidación del alcano aumenta con el contenido del óxido metálico hasta que se alcanza el contenido correspondiente a una monocapa, dependiendo además del óxido soporte

específico. Estudios cinéticos y de marcaje isotópico confirman que las reacciones de ODH de alcanos siguen una secuencia redox de Mars van Krevelen (MvK).

---

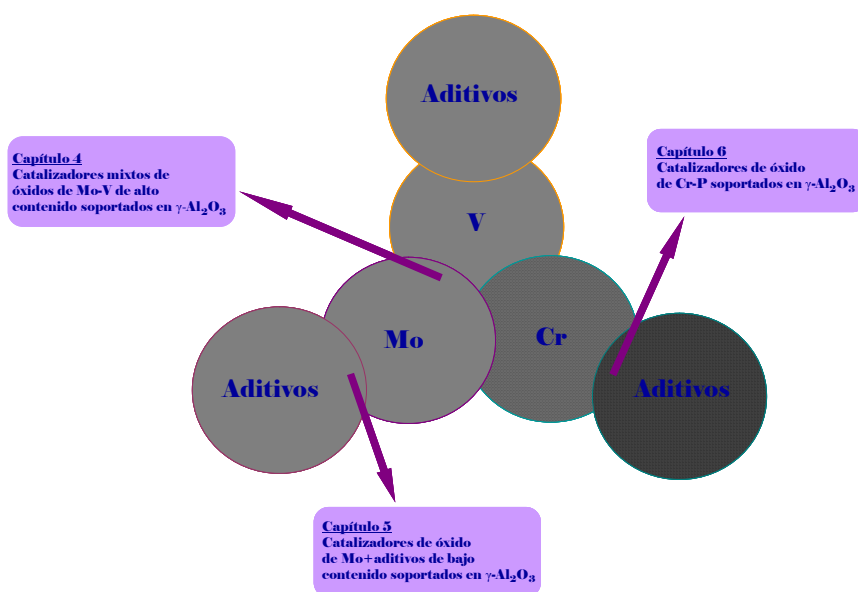
### **1.5. Organización de tesis**

---

Lo visto en los apartados anteriores indica que los catalizadores más interesantes para la reacción de ODH de propano, son los catalizadores soportados que se basan en los óxidos de vanadio, molibdeno y cromo. Se han llevado a cabo muchos estudios de estos óxidos soportados por separado en ODH de propano donde se ha estudiado el efecto de su contenido total de óxidos soportados, el efecto del soporte así como la influencia de aditivos en la estructura y reactividad. Sobre todo, en el caso del óxido de vanadio se han llevado a cabo muchos estudios con una gran variedad de aditivos, sin embargo este no es el caso en lo que respecta al molibdeno y cromo, donde la variedad de aditivos estudiados no es tan extensa. Por tanto, es interesante investigar la estructura y reactividad catalítica de catalizadores soportados mixtos que combinen estos óxidos así como la influencia de distintos aditivos en los óxidos de molibdeno y cromo, para ODH de propano. Con este objetivo, en esta tesis se han preparado catalizadores de óxidos mixtos mediante los métodos de impregnación y secado (en el caso de los catalizadores de alto contenido de óxidos soportados, Capítulos 4 y 6) y de humedad incipiente (en el caso de los catalizadores de bajo contenido, donde se buscaba una mayor dispersión de las especies superficiales, Capítulo 5). Estos catalizadores se han caracterizado por las siguientes técnicas: superficie específica BET, DRX, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis DRS. En algunos casos se han estudiado por TPSR de metanol donde la molécula de metanol se usa como sonda sensible que permite cuantificar el número total de centros superficiales, la distribución de los mismos, y su reactividad. Los catalizadores también se han

probado en la reacción de ODH de propano para observar la influencia de la estructura de estos catalizadores en la actividad catalítica.

Teniendo esto presente, la tesis se ha dividido en siete capítulos. El **Capítulo 2** plantea los objetivos principales del trabajo realizado. El **Capítulo 3** repasa las técnicas experimentales empleadas tanto para la preparación de las distintas series de catalizadores como para su caracterización y sus medidas de actividad en reacción. El **Capítulo 4** recoge los estudios realizados con catalizadores mixtos de Mo-V de alto contenido soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En el **Capítulo 5** se presentan los resultados obtenidos de los estudios realizados con catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de óxido de Mo en los que se ha probado el efecto de la incorporación de una variedad de distintos aditivos. El **Capítulo 6** presenta estudios realizados con catalizadores de óxido de Cr modificados con la adición de P, soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Finalmente, el **Capítulo 7** muestra las conclusiones generales y trabajos futuros. Los capítulos se muestran de manera esquemática en el siguiente diagrama.



---

## **Bibliografía**

---

1. J. S. Plotkin, *Catal. Today* 106 (2005) 10.
2. H. H. Kung, *Adv. Catal.* 40 (1995) 1.
3. F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today* 24 (1995) 307.
4. F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today* 36 (1997) 431.
5. M. Baerns, O. Buyevskaya, *Catal. Today* 45 (1998) 13.
6. F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today* 51 (1999) 561.
7. E. A. Mamedov, V. C. Corberan, *Appl. Catal. A: Gen.* 127 (1995) 1.
8. H. H. Kung, M. C. Kung, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 105.
9. M. A. Bañares, *Catal. Today* 51 (1999) 319.
10. L. M. Madeira, M. F. Portela, *Catal. Rev.* 44 (2), (2002) 247.
11. T. Blasco, J. M. L. Nieto, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 117.
12. I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 67.
13. R. K. Grasselli, *Catal. Today* 49 (1999) 141.
14. V. V. Guliants, *Catal. Today* 51 (1999) 255.
15. J. Haber, In *Handbook of Heterogeneous Catalysis* G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Eds.; Wiley, VCH, etc. 1997; Vol. 5.
16. E. Morales, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 118 (1989) 255.
17. R. Burch, S. C. Tsang, *Appl. Catal.* 65 (1990) 259.
18. S. J. Conway, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 131 (1991) 513.
19. H. M. Swaan, A. Toebes, K. Seshan, J. G. van Ommen, J. R. H. Ross, *Catal. Today* 13 (1992) 201.
20. E. M. Thorsteinson. T. P. Wilson, F. G. young, P. H. Kasai, *J. Catal.* 52 (1978) 116.

21. Y. Liu, P. Cong, R. D. Doblen, S. Guan, V. Harkov, L. Woo, S. Zeiß, U. Dingerdissen, *Appl. Catal. A*. 254 (2003) 59.
22. P. Botella, E. Garcia-Gonzalez, A. Dejoz, J. M. López Nieto, M. I. Vazquez, J. Gonzalez-Calbet, *J. Catal.* 225 (2004) 428.
23. K. Oshihara, W. Ueda, *Appl. Catal. A: Gen.* 200 (2000) 135.
24. K. Oshihara, Y. Nakamura, M. Sakuma, W. Ueda, *Catal. Today* 71 (2001) 153.
25. W. Ueda, K. Oshihara, D. Vitro, T. Hisano, Y. Kayashima, *Catal. Surv. Jap.* 6, 1/2 (2002) 33.
26. V. V. Guliants, R. Bhandari, H. H. Brongersma, A. Knoester, A. M. Gaffney, S. Han, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10234.
27. B. Solsona, J. M. Lopez Nieto, M. Alcantara-Rodriguez, E. Rodríguez-Castellon, A. Jiménez-Lopez, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 153 (2000) 199.
28. P. Botella, P. Concepción, J. M. Lopez Nieto, Y. Moreno, *Catal. Today* 99 (2005) 51.
29. M. M. Lin, *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 1.
30. K. Oshihara, T. Hisano, W. Ueda, *Topics in Catal.* 15, 2-4 (2001) 152
31. T. Katou, D. Vitry, W. Ueda, *Catal. Today* 91-92 (2004) 237.
32. D. Vitry, J. L. Dubois, W. Ueda, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 220 (2004) 67.
33. W. Ueda, D. Vitry, T. Katou, *Catal. Today*, 96 (2004) 235.
34. W. Ueda, D. Vitry, T. Katou, *Catal. Today*, 99 (2005) 43.
35. M. Sadakane, N. Watanabe, T. Katou, Y. Nodasaka, W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1493.
36. M. Baca, A. Pigamo, J. L. Dubois, J. M. M. Mollet, *Topics in Catal.* 23, 1-4 (2003) 39.
37. B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today*, 78 (2003) 25.
38. I. E. Wachs, *Catal. Today* 100 (2005) 79.
39. K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1292.
40. E. Heracleous, M. Machli, A. A. Lemonidou, I. A. Vasalos, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 232 (2005) 29.

41. F. C. Meunier, A. Yasmeeen, J. R. H. Ross, *Catal. Today* 37 (1997) 33.
42. M. C. Abello, M. F. Gomez, O. Ferretti, *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 421.
43. R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Sloczynski, J. Stoch, K. Wcislo, *Appl. Catal. A: Gen.* 125 (1995) 129.
44. K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* 189 (2000) 421.
45. K. Chen, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B*: 105 (2001) 646.
46. K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* 198 (2001) 232.
47. M. C. Abello, M. F. Gomez, O. Ferretti, *Catal. Lett.* 87 (2003) 43.
48. M. C. Abello, M. F. Gomez, M. Casella, O. Ferretti, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 251 (2003) 435.
49. M. Cherian, M. S. Rao, W.T. Yang, J-M. Jehng, A. M. Hirt, G. Deo, *Appl. Catal. A: Gen.* 233 (2002) 21.
50. M. Cherian, M. S. Rao, A. M. Hirt, I. E. Wachs, G. Deo, *Catal. Today*, 78 (2003) 397.
51. M. Cherian, M. S. Rao, A. M. Hirt, I. E. Wachs, G. Deo, *J. Catal.* 211 (2002) 482.
52. M. Cherian, R. Gupta, M. S. Rao, G. Deo, *Catal. Lett.* 86 (2003) 179.
53. T. V. M. Rao, G. Deo, J. M. Jehng, I. E. Wachs, *Langmuir*, 20 (2004) 7159.
54. S. M. Al-Zahrani, B. Y. Jibril, A. E. Abasaeed, *Catal. Today* 81 (2003) 507.
55. B. Y. Jibril, S. M. Al-Zahrani, A. E. Abasaeed, R. Hughes, *Catal. Lett.* 87 (2003) 121.
56. S. M. Al-Zahrani, B. Y. Jibril, A. E. Abasaeed, *Catal. Lett.* 85 (2003) 57.
57. I. E. Wachs, *Catal. Today*, 27 (1996) 437.
58. R. Grabowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 48 (2006) 199.
59. P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl.* 3 (1954) 41.
60. K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 186 (1999) 325.
61. E. V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, *Catal. Today*, 99 (2005) 59.

62. G. Deo, F. D. Hardcastle, M. Richards, A. M. Hirt, I. E. Wachs: R. T. K. Baker and L. L. Murrell (Eds.), *Novel Materials in Heterogeneous Catalysis* (ACS Symposium Series, Vol. 437), American Chemical Society Washington DC, 1990, pp 317.
63. G. Deo, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5889.
64. J-M. Jehng, G. Deo, B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 110 (1996) 41.
65. T. Machej, J. Haber, A. M. Turek, I. E. Wachs, *Appl. Catal.* 70 (1991) 115.
66. S. D. Kohler, J. G. Ekerdt, D. S. Kim, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* 16 (1992) 231.
67. F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Mol. Catal.* 46 (1988) 173.
68. D. S. Kim, K. Segawa, T. Soeya, I. E. Wachs, *J. Catal.* 136 (1992) 539.
69. G. Deo, I. E. Wachs, J. Haber, *Crit. Rev. Surf. Chem.* 4 (1994) 141.
70. I. E. Wachs, J-M. Jehng, F. D. Hardcastle, *Solid State Ionics*, 32/33 (1989) 904.
71. C. C. Williams, J. G. Ekerdt, J-M. Jehng, F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8791.
72. F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5031.
73. G. T. Went, S. T. Oyama, A. T. Bell, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4240.
74. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5008.
75. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, D. J. Stufkens, A. Oskam, *J. Mol. Catal.* 80 (1993) 209.
76. I. E. Wachs, G. Deo, M. A. Vuurman, H. Hu, D. S. Kim, J-M. Jehng, *J. Mol. Catal.* 82 (1993) 443.
77. Y. T. Chua, P. C. Stair, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8600.
78. S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell, *Langmuir* 16 (2000) 7162.
79. D. S. Kim, J-M. Tatibouet, I. E. Wachs, *J. Catal.* 136 (1992) 209.
80. D. S. Kim, I. E. Wachs, *J. Catal.* 142 (1993) 166.
81. B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, R. A. Schoonheydt, *Chem. Rev.* 96 (1996) 3327.



82. B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2793.
83. B. M. Weckhuysen, J.-M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7382.
84. B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 100 (1996) 14437.
85. H. Hu, S. R. Bare, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10897.
86. H. Hu, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10911.
87. D. S. Kim, I. E. Wachs, K. Segawa, *J. Catal.* 149 (1994) 268.
88. B. Olthof, A. Khodakov, A. T. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 1516.
89. X. Gao, S. R. Bare, B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10842.
90. C. C. Williams, J. G. Ekerdt, J.-M. Jehng, F. D. Hardcastle, A. M. Turek, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8781.
91. G. Deo, A. M. Turek, I. E. Wachs, T. Machej, J. Haber, N. Das, H. Eckert, A. M. Hirt, *Appl. Catal. A: Gen.* 91 (1992) 27.
92. S. Xie, K. Chen, A. T. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 1004 (2000) 10059.
93. S. C. Su, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7000.
94. M. A. Bañares, H. Hu, I. E. Wachs, *J. Catal.* 150 (1994) 407.
95. M. A. Bañares, I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 359.
96. M. A. Vuurman, PhD Dissertation, University of Amsterdam, The Netherlands, 1992.
97. G. Ramis, G. Busca, F. Bregan, *Catal. Lett.* 18 (1993) 299.
98. A. M. Turek, I. E. Wachs, E. DeCanio, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5000.
99. G. Busca, *Mat. Chem. Phys.* 19 (1988) 151.
100. K. V. R. Chary, G. Kishan, C. P. Kumar, G. V. Sagar, *Appl. Catal. A: Gen.* 246 (2003) 335.
101. L. E. Briand, O. P. Tkachenko, M. Guraya, X. Gao, I. E. Wachs, W. Grunert, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4823.
102. K. V. R. Chary, K. R. Reddy, G. Kishan, J. W. Niemantsverdriet, G. Mestl, *J. Catal.* 226 (2004) 283.

103. M. D. Argyle, K. Chen, C. Resini, C. Krebs, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 2345.
104. B. M. Weckhuysen, L. M. De Ridder, R. A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4756.
105. X. Gao, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1261.
106. K. V. R. Chary, B. M. Reddy, N. K. Nag, V. S. Subrahmanyam, C. S. Sunandana, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2622.
107. N. K. Nag, K. V. R. Chary, B. Rama Rao, V. S. Subrahmanyam, *Appl. Catal.* 31 (1987) 73.
108. K. V. R. Chary, G. Kishan, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14424.
109. K. V. R. Chary, B. R. Rao, V. S. Subrahmanyam, *Appl. Catal.* 74 (1991) 1.
110. M. de Boer, A. J. van Pille, D. C. Koningsherger, J. W. Geus, M. A. Vuurman, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* 11 (1991) 227.
111. H. Eckert, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6796.
112. N. Das, H. Eckert, H. Hu, I. E. Wachs, J. F. Walzer, F. J. Feher, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 8240.
113. K. Narsimha, B. M. Reddy, P. K. Rao, V. M. Mastikhin, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7336.
114. V. M. Mastikhin, A. V. Nosov, V. V. Terskikh, K. I. Zamaraev, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13621.
115. B. M. Reddy, V. M. Mastikhin, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1 (1992) 245.
116. V. M. Mastikhin, A. V. Nosov, V. V. Terskikh, K. I. Zamaraev, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13621.
117. M. D. Argyle, K. Chen, A. Khodakov, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 208 (2002) 139.
118. H. Dai, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 221 (2004) 491.
119. G. Mestle, T. K. K. Srinivasen, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (1998) 451.
120. D. S. Zingg, L. E. Makovsky, R. E. Tischer, F. R. Brown, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 2898.
121. G. Kisfaludi, J. Leyrer, H. Knozinger, R. Prins, *J. Catal.* 130 (1991) 192.

122. S. S. Chan, I. E. Wachs, L. L. Murrell, J. Ohys. Chem. 88 (1984) 5831.
123. S. Imamura, H. Sasaki, M. Shono, H. Kanai, J. Catal. 177 (1998) 72.
124. H. Knozinger, H. Jeziorowski, J. Phys. Chem. 82 (1978) 2002.
125. H. Knozinger, P. Ratnasamy, Catal. Rev. Sci. Eng. 17 (1978) 31.
126. Y. C. Xie, Y. Q. Tang, Adv. Catal. 37 (1990) 1.
127. Y. Chen, L. F. Zheng, Catal. Lett. 12 (1992) 51.
128. K. Chen, S. Xie, A. T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 195 (2000) 244.
129. G. Neri, A. Pistone, S. De Rossi, E. Rombi, C. Milone, S. Galvagno, Appl. Catal. A: Gen. 260 (2004) 75.
130. E. Rombi, M. G. Cutrufello, V. Solinas, S. De Rossi, G. Ferraris, A. Pistone, Appl. Catal. A: Gen. 251 (2003) 255.
131. J. G. Eon, R. Olier, J. C. Volta, J. Catal. 145 (1994) 318.
132. S. M. Al-Zahrani, B. Y. Jibril, A. E. Abasaheed, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 4070.
133. A. Parmaliana, V. Sokolovskii, D. Miceli, N. Giordano, Appl. Catal. A: Gen. 135 (1996) L1.
134. T. C. Watling, G. Deo, K. Seshan, I. E. Wachs, J. A. Lercher, Catal. Today 28 (1996) 139.
135. G. Martra, F. Arena, S. Coluccia, F. Frusteri, A. Parmaliana, Catal. Today 63 (2000) 197.
136. A. Khodakov, J. Yang, S. Su, E. Iglesia, A. T. Bell, J. Catal. 177 (1998) 343.
137. A. Khodakov, B. Olthof, A. T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 181 (1999) 205.
138. A. A. Lemonidou, L. Nalbandian, I. A. Vasalos, Catal. Today 61 (2000) 333.
139. K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A. T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 186 (1999) 325.
140. E. V. Kondratenko, M. Baerns, Appl. Catal. A: Gen. 222 (2001) 133.
141. X. Gao, J-M. Jehng, I. E. Wachs, J. Catal. 209 (2002) 43.
142. C. L. Pieck, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, J. Catal. 224 (2004) 1.
143. M. De, D. Kunzru, Catal. Lett. 96 (2004) 33.

144. M. De, D. Kunzru, *Catal. Lett.* 102 (2005) 237.
145. G. G. Cortez, M. A. Bañares, *J. Catal.* 209 (2002) 197.
146. A. Bottino, G. Capannelli, A. Comité, S. Storace, R. D. Felice, *Chem. Eng. J.* 94 (2003) 11.
147. N. Boisdron, A. Monnier, L. Jalowiecki-Duhamel, Y. Barbaux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 2899.
148. R. Grabowski, S. Pietrzyk, J. Słoczynski, F. Genser, K. Wcisło, B. Grzybowska-Swierkosz, *Appl. Catal. A: Gen.* 232 (2002) 277.
149. R. Grabowski, J. Słoczynski, N. M. Grzesik, *Appl. Catal. A: Gen.* 242 (2003) 297.
150. K. Routray, K. R. S. K. Reddy, G. Deo, *Appl. Catal. A: Gen.* 265 (2004) 103.
151. A. Christodoulakis, M. Machli, A. A. Lemonidou, S. Boghosian, *J. Catal.* 222 (2004) 293.
152. F. Genser, S. Pietrzyk, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 4315.
153. P. Botella, J. M. L. Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Marquez, *J. Catal.* 209 (2002) 445.
154. J. M. L. Nieto, R. Coenraads, A. Dejoz, M. I. Vazquez, 3rd World Congreso on Oxidation Catálisis, R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney, J. E. Lyons (Eds.), (1997) p. 443.
155. P. Concepción, P. Botella, J. M. L. Nieto, *Appl. Catal. A: Gen.* 278 (2004) 45.
156. G. G. Cortez, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, *Catal. Today* 78 (2003) 219.
157. M. A. Bañares, S. J. Khatib, *Catal. Today* 96 (2004) 251.
158. S. Yang, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8987.
159. V. Ermini, E. Finocchio, S. Sechi, G. Busca, S. Rossino, *Appl. Catal. A: Gen.* 198 (2000) 67.
160. B. Mitra, I. E. Wachs, G. Deo, *J. Catal.* 240 (2006) 151.
161. R. Grabowski, *Appl. Catal. A: Gen.* 270 (2004) 37.
162. D. Courcot, A. Ponchel, B. Grzybowska, Y. Barbaux, M. Rigole, M. Guelton, J. P. Bonnelle, *Catal. Today* 33 (1997) 109.

- 163. R. P. Singh, M. A. Bañares, G. Deo, J. Catal. 233 (2005) 388.
- 164. K. Routray, G. Deo, AIChE J. 51 (2005) 1733.



---

## **2. Objetivos**

---

El objetivo principal de la investigación contenida en esta Memoria es llegar a una mayor comprensión de la relación estructura-comportamiento catalítico de los catalizadores de basados en óxidos de Mo, V y Cr.

Para ello, se determina la estructura y actividad de diferentes series de catalizadores de óxidos, MoVA, Mo-aditivo, Cr-P, simples y mixtos, soportados en alúmina, con recubrimientos diferentes de los distintos óxidos y aditivos. El estudio busca relacionar la actividad y la selectividad de los catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano, con las propiedades estructurales de las especies superficiales activas mientras sucede la reacción. Para ello se pretende:

- 1) Comprender las diferencias existentes en actividad y selectividad debido al tipo de óxidos soportado.
- 2) Determinar la naturaleza de las fases de óxidos mixtos que se encuentran en la superficie de los catalizadores mixtos.
- 3) Evaluar el efecto del recubrimiento de los óxidos mixtos en las reacciones de ODH de propano.
- 4) Identificar la naturaleza y la función de los centros activos.
- 5) Alcanzar un entendimiento molecular de la relación estructura-actividad/selectividad de los catalizadores.





---

### **3.1. Preparación de los catalizadores**

---

La preparación de los catalizadores se ha llevado a cabo mediante tres métodos distintos: 1) impregnación acuosa y secado, 2) impregnación por humedad incipiente y 3) método cerámico de molienda. Los dos primeros métodos se utilizaron para la preparación de los catalizadores soportados mientras que el último método se empleó para la preparación de las muestras que se emplearon como referencias másicas.

El método de impregnación húmeda es un método en el que se utiliza una disolución de los precursores con exceso de disolvente y por tanto es un método idóneo a la hora de preparar catalizadores soportados en los que interesa que haya una alta interacción de los iones para formar fases mixtas y por tanto fue el método que se empleó para preparar catalizadores mixtos con altas cargas (Capítulos 4 y 6). Por otra parte, el método de impregnación por humedad incipiente es un método más cuidadoso con el que se obtienen catalizadores altamente dispersos, y por tanto este método se empleó en la preparación de catalizadores de cargas bajas o cercanas al límite de dispersión, en los que lo que interesaba no era la formación de fases mixtas, si no la influencia que tienen determinados aditivos en las especies superficiales dispersas (Capítulo 5).

### *3.1.1. Preparación de catalizadores soportados por el método de impregnación acuosa y secado*

Este método se utilizó para preparar las siguientes series de catalizadores: **serie MoVA**, que consiste en catalizadores de óxidos simples y mixtos de Mo y V con altas cargas soportadas en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; **serie CrPA**, formado por catalizadores de óxidos simples de Cr y mixtos de Cr-P, soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

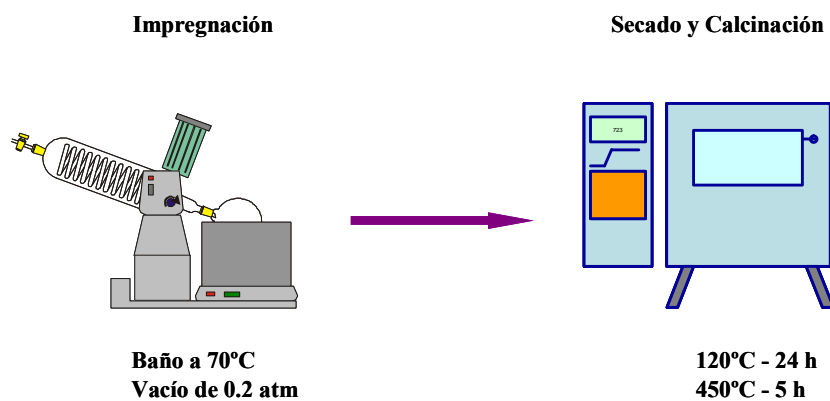
Para ello, se preparó una disolución acuosa del precursor del óxido metálico y posteriormente se añadió el soporte,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Engelhard, 164 m<sup>2</sup>/g). La suspensión resultante se llevó a sequedad en un rotavapor manteniendo el baño a 70 °C y la presión en torno a 0.2 atm. El sólido resultante se secó a 120 °C durante 24 horas y a continuación se calcinó con una rampa de 5 °C/min, en aire a 450 °C durante 5 horas. La Figura 3.1 representa un esquema de la preparación de catalizadores por este método. En el caso de los catalizadores mixtos, la preparación se llevó a cabo por co-impregnación, es decir, se añadieron los precursores simultáneamente para formar la disolución. Los precursores que se utilizaron para los catalizadores de estas series vienen indicados a continuación (Tabla 3.1.).

**Tabla 3.1.** Precursores empleados en la preparación de los catalizadores de óxidos soportados.

Óxido metálico soportado	Precursor
MoO <sub>3</sub>	Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O (Sigma-Aldrich)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	VO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> (Sigma-Aldrich)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (Aldrich)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (Panreac)

El precursor de vanadio, VO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>, presenta menor solubilidad en agua y por tanto, para aumentar su solubilidad se añadió ácido oxálico 2-hidrato

(Panreac) a la disolución ya que el ácido oxálico actúa como agente quelante formando un complejo oxalato con el  $\text{VO}_3^{1-}$ :  $(\text{NH}_4)_2[(\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ , aumentando de esta forma su solubilidad. Se añadió el doble de masa de ácido oxálico que del precursor vanadato amónico.



**Figura 3.1.** Diagrama esquemático del procedimiento experimental para la preparación de los catalizadores por el método de impregnación acuosa y secado.

La nomenclatura empleada es  $n\text{Mo}_x\text{V}_y\text{A}$  y  $n\text{Cr}_x\text{P}_y\text{A}$ , donde “ $n$ ” indica el número total de átomos metálicos soportados por  $\text{nm}^2$  de soporte alúmina; “ $x:y$ ” indica la proporción atómica de los metales de los diferentes óxidos soportados. En el caso de los catalizadores de óxidos simples, únicamente se indica el metal que está presente; cuando  $x=y=1$ , no se indica ningún número. Los catalizadores preparados por este método se presentan en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Catalizadores de las series MoVA-h y CrPA, preparados por el método de impregnación acuosa y secado.

Serie	Grupo	Catalizador	Soporte	Carga de Mo y V	
				(Mo+V)*	Mo:V
MoVA	Catalizadores de óxidos simples	24VA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	0:1
		24MoA		24	1:0
	Catalizadores mixtos Mo-V carga total = variable Mo:V = constante = 1	12MoVA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	1:1
		24MoVA		24	1:1
		60MoVA		60	1:1
		24Mo <sub>9</sub> VA		24	9:1
		24Mo <sub>5</sub> VA		24	5:1
	Catalizadores mixtos Mo-V carga total = constante Mo:V = variable	24Mo <sub>2</sub> VA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	2:1
		24MoVA		24	1:1
		24MoV <sub>2</sub> A		24	1:2
		24MoV <sub>5</sub> A		24	1:5
		Catalizador	Soporte	Carga de Cr y P	
				(Cr + P)*	Cr:P
CrPA	Catalizadores de óxidos simples	3CrA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	1:0
		6CrA		6	1:0
		12CrA		12	1:0
		24CrA		24	1:0
	Catalizadores mixtos Cr-P carga total = variable Cr:P = constante = 1	6CrPA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	1:1
		12CrPA		12	1:1
		24CrPA		24	1:1

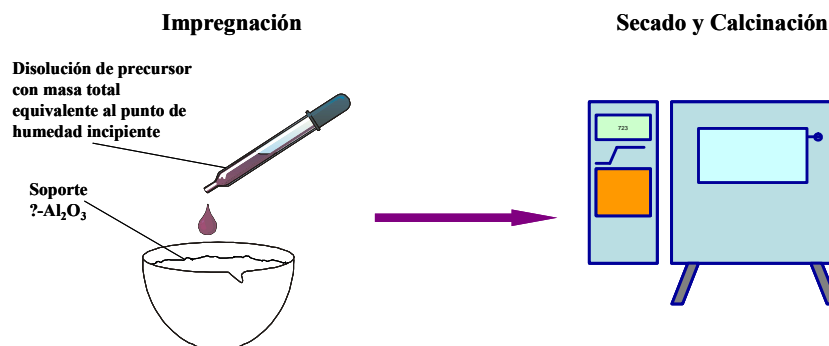
\* átomos/nm<sup>2</sup> de soporte

### *3.1.2. Preparación de catalizadores soportados por el método de impregnación por humedad incipiente*

Este método más preciso, en lo que a dispersión se refiere, se empleó para la preparación de las siguientes series de catalizadores: **serie MoVA-I** que consiste en catalizadores simples y mixtos de óxidos de Mo y V de baja carga soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , **serie Mo-aditivo**, formado por catalizadores de óxido de Mo con aditivos soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### **Preparación de serie MoVA-I.**

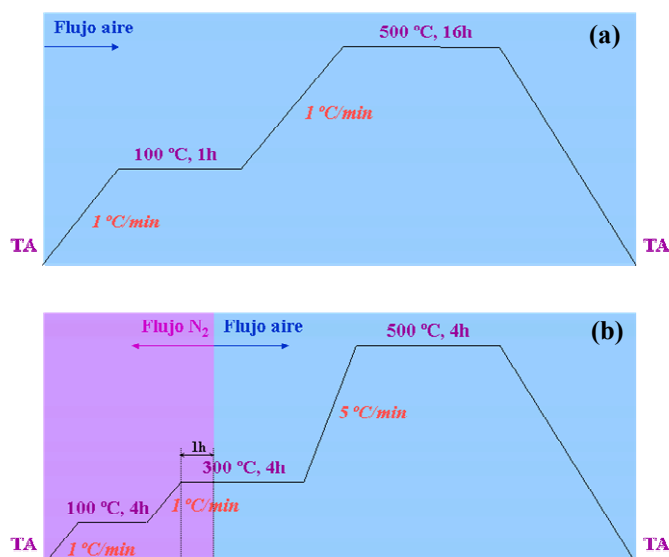
En el caso de los catalizadores de Mo, se preparó una disolución acuosa del precursor  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) en una masa de agua especificada por el punto de humedad incipiente del soporte. Para la alúmina que se empleó (Engelhard, 203  $\text{m}^2/\text{g}$ ), el punto de humedad incipiente de agua había sido medido y es un 80% de la masa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  empleada. Puesto que el precursor ya contiene algo de agua, el disolvente se añadió de forma que la masa total de precursor + disolvente fuera un 80% de la masa de soporte a impregnar. Se mezcló físicamente el soporte con la disolución hasta que la mezcla aparentemente se secara y a continuación se dejó toda la noche a temperatura ambiente para que terminara de secarse. Seguidamente se procedió a la calcinación en aire a 500°C durante 16 horas. Este procedimiento de preparación se representa de manera esquemática en la Figura 3.2. Estos catalizadores se nombran  $n\text{MoA-I}$ , donde “ $n$ ” indica el número total de átomos de metal soportados por  $\text{nm}^2$  de alúmina.



**Figura 3.2.** Diagrama esquemático del procedimiento experimental para la preparación de los catalizadores por el método de humedad incipiente.

Los catalizadores de óxido de V se tuvieron que preparar en una atmósfera inerte debido a que el precursor isopropóxido que se utilizó es sensible al oxígeno y a la humedad presentes en el aire. Por tanto la disolución y la impregnación se llevaron a cabo en una caja seca. Se preparó una disolución del precursor  $\text{VO}[\text{CHO}(\text{CH}_3)_2]_3$  (Alfa-Aesar) en isopropanol. El punto de humedad incipiente de la alúmina con isopropanol es de 60% de masa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Al igual que se hizo en la preparación de los catalizadores de Mo, se añadió el disolvente isopropanol de manera que la masa total de precursor + disolvente fuera 60% de la masa de la alúmina. Se mezcló el soporte con la disolución en un crisol y se dejó secar toda la noche en ambiente inerte (en la caja seca). A continuación se procedió a la calcinación: en este caso y dado que las muestras se prepararon en la caja seca, el proceso de calcinación también se llevó a cabo inicialmente en atmósfera inerte puesto que de lo contrario, el oxígeno oxidaría al precursor precipitadamente. Por tanto, durante las primeras horas de calcinación se empleó una atmósfera de  $\text{N}_2$  en la mufla y a continuación se cambió a flujo de aire. Las

muestras se calcinaron a 500°C durante 4 horas. Estos catalizadores se nombran  $nVA-I$ , donde “ $n$ ” indica el número total de átomos de metal soportados por  $nm^2$  de alúmina. La Figura 3.3 muestra los perfiles de calcinación empleados en la preparación de los catalizadores por el método de impregnación por humedad incipiente.



**Figura 3.3.** Perfiles de calcinación empleados para los catalizadores basados en (a) Mo y (b) V, preparados por el método de impregnación por humedad incipiente. (TA = Temperatura Ambiente)

El catalizador mixto de baja carga Mo-V se preparó por el método de humedad incipiente llevado a cabo en dos pasos. En un primer paso se impregnó el precursor de Mo ( $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$ ) y se calcinó tal como viene descrito en el primer párrafo de este apartado, y posteriormente se procedió a la impregnación

del precursor de V ( $\text{VO}[\text{CHO}(\text{CH}_3)_2]_3$ ) y posterior secado y calcinación, tal como viene indicado en el párrafo anterior. Estos catalizadores se nombran  $n\text{Mo}_x\text{V}_y\text{A-l}$ , donde “n” indica el número total de átomos de metal soportados por  $\text{nm}^2$  de alúmina. La relación “x:y” indica la proporción atómica de Mo frente a V. La Tabla 3.3 presenta los catalizadores preparados por este método.

**Tabla 3.3.** Catalizadores de la serie MoVA-l, preparados por el método de humedad incipiente y secado.

Serie	Grupo	Catalizador	Soporte	Carga de Mo y V	
				(Mo + V)*	Mo:V
MoVA-l	Catalizadores de óxidos simples	4MoA	$\text{Al}_2\text{O}_3$	4	1:0
		4V		4	0:1
	Catalizadores mixtos Mo-V	$6\text{Mo}_2\text{V}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	6	1:2

\* átomos/ $\text{nm}^2$  de soporte

### **Preparación de serie Mo+aditivo**

Los catalizadores de Mo con aditivos se prepararon por el método de humedad incipiente y las impregnaciones de Mo y del promotor se llevaron a cabo en dos pasos de impregnación y calcinación. En todos los casos se impregnó primero el aditivo, se calcinó y seguidamente se procedió a la impregnación del precursor de Mo y calcinación posterior. Los aditivos que se emplearon son: Co, Cr, Fe, Na, Ni, P y W y los precursores que se emplearon para impregnar estos aditivos se muestran en la Tabla 3.4.



**Tabla 3.4.** Precursores empleados para la incorporación de aditivos a los catalizadores de óxido de molibdeno.

Aditivo	Precursor
CoO	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Co·4H <sub>2</sub> O acetato de cobalto (Pfaltz & Bauer)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O nitrato de cromo nonhidrato (Alfa Aesar)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Fe acetato de hierro (II) (Aldrich)
Na <sub>2</sub> O	NaOH disolución de hidróxido de sodio (Sigma-Aldrich)
NiO	Ni(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> acetato de níquel (Pfaltz & Bauer)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ácido fosfórico (Fischer Chemicals)
WO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ·xH <sub>2</sub> O (meta) wolframato de amonio (Pfaltz & Bauer)

Estos catalizadores se nombran  $n\text{Mo}_x(\text{nombre del aditivo})_y\text{A}$ , donde “ $n$ ” indica el número total de átomos de metal soportados por  $\text{nm}^2$  de alúmina. La relación “ $x:y$ ” indica la proporción atómica de Mo frente al aditivo empleado. La Tabla 3.5 recoge todos los catalizadores preparados por el método de humedad incipiente así como la nomenclatura empleada.

**Tabla 3.5.** Catalizadores de la serie Mo+aditivo, preparados por el método de humedad incipiente y secado.

Serie	Grupo	Aditivo	Catalizador	Soporte	Carga de Mo y aditivo	
					(Mo + aditivo)	Mo:aditivo
Mo-aditivo	$5\text{Mo}_4\text{aditivo}_1$	Co	$5\text{Mo}_4\text{Co}_1\text{A}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	5	4:1
		Cr	$5\text{Mo}_4\text{Cr}_1\text{A}$			
		Fe	$5\text{Mo}_4\text{Cr}_1\text{A}$			
		Na	$5\text{Mo}_4\text{Na}_1\text{A}$			
		Ni	$5\text{Mo}_4\text{Ni}_1\text{A}$			
		P	$5\text{Mo}_4\text{P}_1\text{A}$			
		W	$5\text{Mo}_4\text{W}_1\text{A}$			

### *3.1.3. Preparación de las muestras másicas de referencia*

El método que se empleó para preparar las fases mixtas de referencia se basa en el método cerámico de molienda. Por este método, las muestras se prepararon mediante una mezcla física de los óxidos simples de Mo ( $\text{MoO}_3$ ), de V ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) y de Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con una relación atómica de Mo:V:Al = 1:1:1. La mezcla se molió y posteriormente se calcinó a 550°C durante 24 horas y la muestra resultante se volvió a calcinar en otro ciclo durante 48 horas a la misma temperatura. Las muestras másicas preparadas por este método se resumen en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6.** Muestras másicas de referencia, preparadas por el método cerámico de molienda.

Catalizador	nº horas de calcinación	Mo:V:Al
B-MoVAl-24	24	1:1:1
B-MoVAl-48	48	1:1:1

---

## **3.2. Caracterización físico-química de los catalizadores**

---

En los siguientes apartados se describen brevemente las características principales de los procedimientos experimentales que se han seguido en el desarrollo de los experimentos de caracterización.

### 3.2.1. Adsorción Física de $N_2$ . Superficie Específica (BET)

#### **Fundamento teórico**

La fisisorción de gases representa la técnica más empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos y caracterizar su porosidad. El procedimiento más extendido se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K). Consiste en una representación del volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio, normalmente expresada como presión relativa ( $P/P_0$ ), donde  $P_0$  es la presión de saturación del  $N_2$  a 77 K. La cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio viene dado por la diferencia entre la cantidad de gas introducida y la requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente, es decir, el volumen muerto, a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación de las leyes de los gases. El volumen muerto se conoce con precisión por admisión de un gas cuya adsorción sea despreciable, como es el caso del helio. Antes de la determinación de una isoterma de adsorción, la muestra se desgasifica para eliminar las especies fisisorbidas de la superficie de la misma.

El análisis de la forma de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) da idea de la textura porosa, mientras que la superficie específica se determina por el método conocido como BET (**B**runauer, **E**mmett y **T**eller) (1). Este método consiste en calcular el volumen de monocapa ( $V_m$ ) del adsorbato. A partir de este valor, la superficie específica BET ( $S_{BET}$ ) se puede deducir fácilmente según la ecuación:

$$S_{BET} = \left( \frac{V_m}{22414} \right) \cdot N_A \cdot \sigma \quad [3.1]$$

donde:

$V_m$  : volumen de monocapa

$N_A$ : número de Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23}$  átomos/mol)

$\sigma$ : área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa

Para el caso del  $N_2$  líquido, el valor de  $\sigma$  es de  $0.162 \text{ nm}^2$  según la IUPAC (2). El valor de  $V_m$  se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad [3.2]$$

donde:

P: presión de equilibrio

$P_0$ : presión de saturación del  $N_2$  líquido a 77 K

V: volumen adsorbido

$V_m$ : volumen de la monocapa

C: constante relacionada con el calor de condensación y adsorción del adsorbato; cuanto mayor es el valor de C, más fuerte es la interacción adsorbente-adsorbato).

Si se tiene en cuenta sólo la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de  $P/V_{\text{ads}}(P_0-P)$  frente a  $P/P_0$  es una línea recta según la ecuación 3.2. En esta recta, de la pendiente y la ordenada al origen se puede calcular C y  $V_m$ .

El modelo BET es una ampliación de la teoría de Langmuir que contempla la adsorción en multicapa. La aplicación de este método está limitada a un rango de presiones reducidas donde la ecuación se ajusta bien a los datos experimentales y por tanto, suministra información útil. En la práctica, la linealidad se mantiene entre  $0.05 < P/P_0 < 0.3$  aproximadamente, que es donde el modelo BET tiene validez. Por debajo de este límite tiene lugar el llenado de microporos y además se favorece la adsorción de los centros más reactivos, mientras que por encima se da la condensación capilar. En ambos casos, el modelo deja de ser válido.

### **Equipo y metodología**

Las isotermas de adsorción se realizaron en un equipo automático Tri-Star de Micromeritics. Previamente al análisis, las muestras se desgasificaron a 393 K durante 12 horas en vacío para la eliminación de la mayor parte de los contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en los poros y superficie externa.

### *3.2.2. Espectroscopia láser-Raman in-situ*

#### **Fundamento Teórico**

El físico hindú C. V. Raman, descubrió en 1928, que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión (3).

Cuando una muestra se irradia con fotones, se excita y puede relajarse de dos maneras: volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente. En la mayoría de las ocasiones, vuelve al estado inicial de partida liberando una energía igual a la absorbida, la cual constituye la dispersión elástica o de Rayleigh. Pero se dan ocasiones (normalmente, uno en cada millón o diez millones) en las que la molécula no regresa a su estado inicial, dando lugar así a la dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno Raman. Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético más elevado y esta dispersión Raman se denomina Stokes; cuando la molécula acaba en un nivel energético inferior, la dispersión Raman se denomina anti-Stokes. Las transiciones tipo Stokes son más probables que las anti-Stokes a temperaturas moderadas, motivo por el cual los estudios Raman suelen realizarse en la zona Stokes. La separación que presentan la banda Stokes y anti-Stokes con respecto a la dispersión Rayleigh es idéntica ya que se corresponde al cambio entre dos niveles energéticos en un sentido o en el contrario (4).

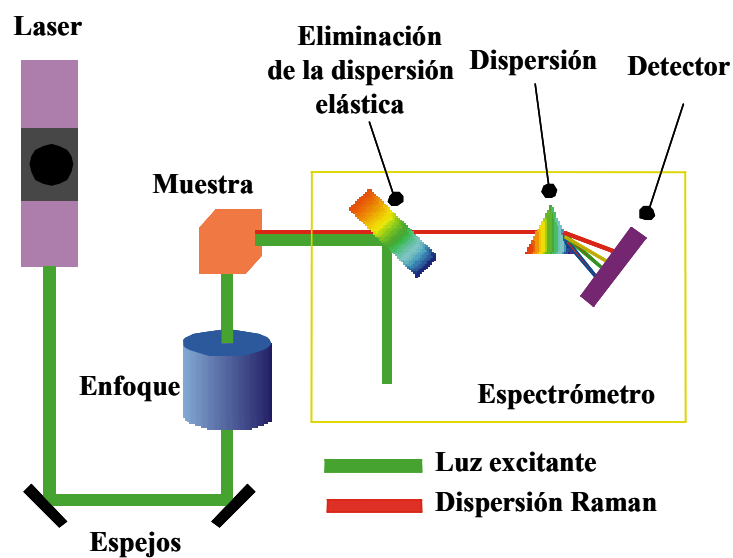
Estas transiciones entre niveles energéticos corresponden con transiciones entre estados vibracionales. Para obtener un espectro Raman, la

muestra se irradia con un haz láser y se estudia la luz dispersada. De esta manera, en la espectroscopía Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado. Como esto no depende de la longitud de onda del haz incidente, siempre se obtiene el mismo valor de desplazamiento Raman en las bandas observadas, independientemente de la luz usada para irradiar la muestra.

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo (tradicionalmente a 90°). Como mucho, las intensidades de las líneas Raman son el 0.001% de la intensidad de la fuente, por ello, los equipos van dotados de dispositivos para la eliminación de la dispersión elástica y de este modo, se pueden utilizar detectores muy sensibles. La Figura 3.4. muestra un esquema de los componentes de un equipo convencional de espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman estudia el mismo tipo de transiciones que la espectroscopia de infrarrojo (IR), sin embargo presenta unas reglas de selección diferentes que le confieren ciertas ventajas respecto del IR: i) el diseño de las celdas es más flexible en Raman visible porque se puede usar vidrio o cuarzo, permitiendo estudios en condiciones extremas de temperatura; ii) gracias al microscopio, se puede trabajar con cantidades mínimas de muestra; iii) se pueden realizar espectros de las muestras en condiciones hidratadas e deshidratadas, ya que, a diferencia del IR, aquí la presencia del agua no supone ningún inconveniente; iv) el Raman es una espectroscopia muy sensible a los microcristales (< 4 nm) y a fases amorfas, y permite detectar fases que no pueden ser detectadas por otras técnicas. Cabe destacar que la espectroscopia Raman es especialmente útil en el estudio de las estructuras de los óxidos soportados ya que

permite estudiar las vibraciones de enlace terminales M=O, enlaces entre metales soportados (M-O-M) y enlaces de los metales con el soporte (M-O-Soporte) bajo diferentes condiciones de temperatura y entorno (5).



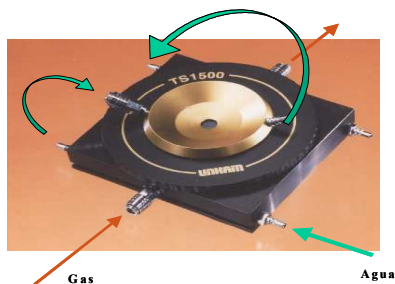
**Figura 3. 4.** Esquema de los componentes de un espectrómetro Raman

### **Equipo y Metodología**

Los espectros Raman se realizaron en un Sistema Renishaw Micro-Raman 1000 equipado con un detector CCD refrigerado a  $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para la excitación de las muestras se utilizaron dos láseres distintos según las muestras



estudiadas. Así, en algunos casos se empleó un láser de He-Ne a 633 nm y en otros casos se empleó un láser de Ar a 514 nm. El sistema está previsto de un monocromador sencillo y un filtro holográfico Notch para eliminar la dispersión elástica, obteniendo una señal Raman mayor que en los espectrómetros con triple monocromador. El equipo dispone de una celda modelo Linkam TS-1500 (Figura 3.5.) que permite realizar tratamientos térmicos bajo flujo de gases hasta temperaturas de 1500 °C.



**Figura 3.5.** Celda Linkam TS-1500

Las muestras se analizaron en forma de polvo para evitar problemas de difusión y asegurar que todo el catalizador en la celda estuviera expuesto al flujo de gases. Los espectros se realizaron sobre diferentes puntos de cada muestra para tener la certeza de que las muestras eran homogéneas. La resolución espectral es cercana a  $3 \text{ cm}^{-1}$  y la adquisición de espectros consistió normalmente en 10 acumulaciones de 30 segundos.

### *3.2.3. Difracción de rayos X (DRX)*

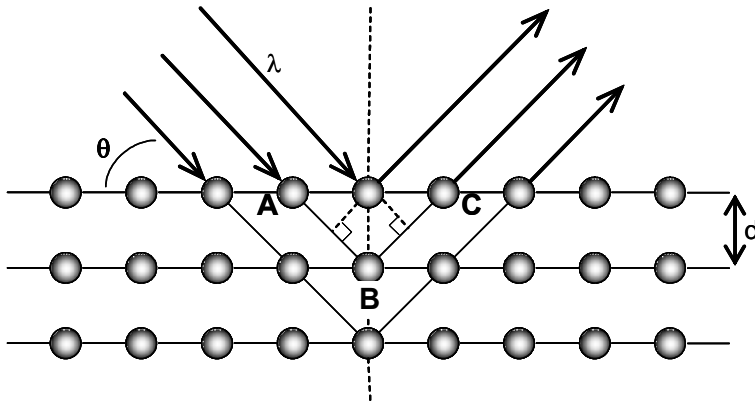
#### **Fundamento Teórico**

La longitud de onda de la radiación X es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas de los sólidos. La difracción de Rayos X se basa en la reflexión de las ondas electromagnéticas incidentes por planos sucesivos de átomos en un cristal. Al incidir un haz de rayos X según un ángulo  $\theta$  (Figura 3.6.), parte de la radiación se refleja y parte sigue su camino. Esta situación se repetirá en las sucesivas capas. Todas las ondas reflejadas en un plano cristalino estarán en concordancia de fase y, sólo en ciertas condiciones lo estarán con las ondas difractadas por dos planos sucesivos. Para ello, es necesario que la diferencia de recorridos entre las ondas difractadas por dos planos sucesivos sea un número entero de longitudes de onda ( $n\lambda$ ). Así, para dos ondas reflejadas en un punto P la diferencia de recorridos en los dos primeros planos resulta ser  $\delta = AB + BC$ . Como por simetría  $AB = BC$  y  $\delta = 2 \cdot AB$ , resulta  $\delta = 2 \sin(\theta)$ , siendo 'd' la separación entre dos planos consecutivos (espaciado reticular). La condición de reflexión elaborada por W. Bragg y W. L. Bragg (6) indica que la diferencia de caminos recorridos es un múltiplo entero de la longitud de onda:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad [3.3]$$

Según esta ecuación, existen distintos órdenes de reflexión especificados por los valores  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Esta ecuación indica que para cualquier longitud de onda de radiación incidente, existe un límite inferior de espaciado capaz de dar espectros de difracción. Como quiera que el valor máximo de la función seno es 1, este límite viene dado por:

$$d_{\min} = n\lambda / 2 (\sin(\theta))_{\max} = n\lambda / 2 \quad [3.4]$$



**Figura 3.6.** Condición de “reflexión” de Bragg.

Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como “huella dactilar” del sólido ordenado. De esta manera, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad (la celda repetida en el cristal) mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad (7). Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. En una mezcla de componentes, cada sustancia producirá su difractograma independientemente de las otras y, por lo tanto, puede emplearse para la identificación de tales mezclas.

El difractómetro consiste en un tubo de rayos X, un portamuestras plano con la muestra en polvo centrada en el centro óptico de un goniómetro y un

detector (contador de radiaciones) ubicado sobre el borde del sistema angular. El número de cuentas obtenidas por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de radiación incidente sobre el detector. Se representa dicha intensidad gráficamente en función del ángulo  $2\theta$ , dando lugar a lo que se denomina difractograma de rayos X.

### **Equipo y Metodología**

Los estudios por difracción de rayos X de los catalizadores se realizaron con dos equipos: un difractómetro Seifert 300P y un PANalitical X'pert PRD MPD. Las muestras se molieron y depositaron sobre una placa de un material de acero. Las condiciones de trabajo de la fuente fueron 40 kV y 40mA. Los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulo de Bragg ( $2\theta$ ) entre  $5^\circ$  y  $70^\circ$ , paso de  $0.02^\circ$  y tiempo de acumulación de 4 segundos. El equipo tiene acoplado un sistema informático de tratamiento de difractogramas (RayfleX versión 2.29<sup>TM</sup> o X'Pert Highscore Plus). La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

### ***3.2.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)***

#### **Fundamento Teórico**

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) emplea fotones cuya energía está comprendida entre 100-10000 eV pertenecientes a la región de rayos

X del espectro electromagnético. A estas energías tan elevadas, los fotones arrancan electrones de los niveles profundos del átomo.

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se basa en el efecto fotoeléctrico, representado en la Figura 3.7. cuando una muestra se irradia con un haz de rayos X de alta energía ( $h\nu$ ), se produce una emisión de electrones a partir de los niveles internos de los átomos de la muestra. Aquellos electrones cuya energía de ligadura sea inferior a la energía contenida en los rayos X de excitación se emiten con un cierto valor de energía cinética que debe cumplir la conocida ecuación del efecto fotoeléctrico,

$$E_c = h\nu - E_b - \phi \quad [3.5]$$

donde:

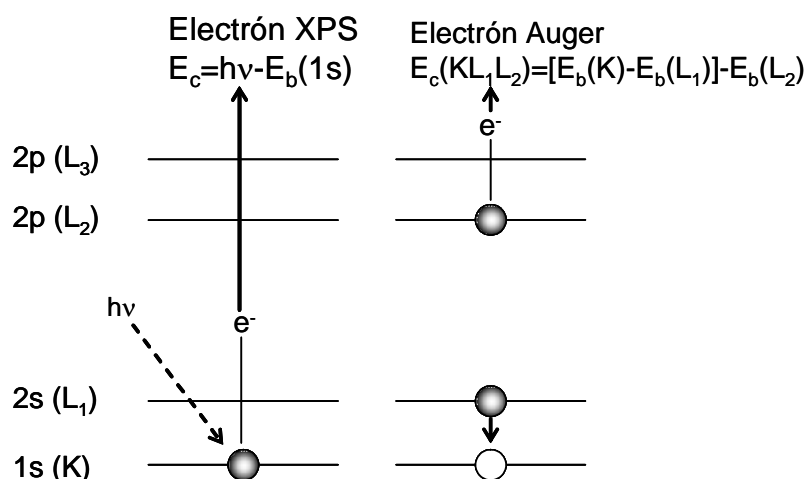
$E_c$ : energía cinética de electrón emitido

$h\nu$ : energía de excitación

$E_b$ : energía de ligadura del electrón excitado

$\phi$ : función trabajo del espectrómetro

En un espectro XPS se representa la intensidad de flujo de electrones emitidos por la muestra en función de su energía cinética o, más frecuentemente, frente a la energía de ligadura de los mismos.



**Figura 3.7.** Efecto fotoeléctrico y posterior proceso Auger.

Aunque un fotón de rayos X puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, únicamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y de alcanzar eventualmente el detector y, por tanto, de poder medirse. La mayoría de las determinaciones XPS de muestras sólidas generan información útil sólo hasta una profundidad de 2 nm desde la superficie de los sistemas catalíticos.

La utilidad de la técnica XPS es el resultado de los desplazamientos químicos observados para diferentes energías de ligadura de los electrones de niveles internos de los átomos. Las energías de ligadura de los electrones internos se ven afectadas por los electrones de valencia y, consecuentemente, por el entorno químico del átomo. Cuando se cambia la distribución atómica que rodea a

un átomo sometido a la excitación, se altera el ambiente de carga local en ese sitio atómico. A su vez, tal cambio se refleja como una variación en la energía de ligadura de todos los electrones de ese átomo en particular. De esta manera, no sólo los electrones de valencia, sino también las energías de ligadura de los electrones internos experimentan un desplazamiento característico. Estos desplazamientos resultan inherentes a las especies químicas implicadas y constituyen la base de la aplicación químico-analítica de la técnica de XPS. En el sentido más simple, los desplazamientos de las líneas fotoelectrónicas en los espectros XPS reflejan el aumento de las energías de ligadura a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Desde el punto de vista cuantitativo, la intensidad de una línea fotoelectrónica es proporcional no sólo a la sección eficaz fotoelectrónica de un elemento en particular, sino también al número de átomos de ese elemento presentes en la muestra.

Paralelamente al proceso XPS, tiene lugar el efecto de relajación Auger (Figura 3.7.). Como consecuencia de la extracción de un electrón durante el proceso fotoelectrónico, el átomo original queda excitado. Una posibilidad para perder el exceso de energía es la emisión de otro electrón (electrón Auger). La energía cinética de dicho electrón se corresponde a la diferencia entre la energía liberada durante la relajación del ión excitado ( $E_b(K) - E_b(L_1)$ ) y la energía necesaria para extraer el segundo electrón ( $E_b(L_2)$ ). El hecho de no depender de la energía de la fuente de excitación ( $h\nu$ ) sino de las diferencias de energías de ligadura entre los niveles implicados, permite la discriminación de los picos Auger de los fotoelectrónicos.

Un equipo convencional de XPS posee una fuente monocromática de rayos X, siendo las de Mg ( $h\nu=1253.6$  eV) y Al ( $h\nu=1486.6$  eV) las más utilizadas. Un sistema de lentes electrostáticas guía los electrones procedentes de

la muestra hacia el analizador de energías. En el analizador, los electrones se orientan mediante una diferencia de potencial aplicada sobre unas placas electrostáticas de desviación. Para cada diferencia de potencial aplicado, los electrones de una determinada energía cinética pasan a través de la rendija de salida del analizador y alcanzan el detector. En la práctica, se varía esta diferencia de potencial para hacer el barrido de energía cinética de los electrones. Son necesarias unas condiciones de alto vacío en todo el sistema para evitar la atenuación del haz de electrones como consecuencia de choques inelásticos, para lo que se dispone de un sistema de bombas (rotatoria, turbomolecular e iónica) en serie.

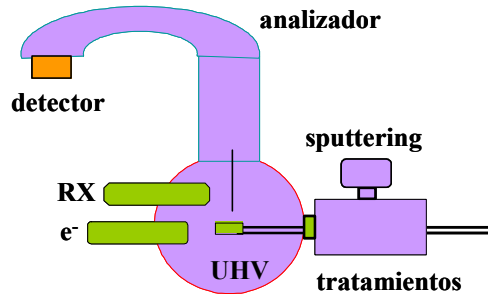
Un problema específico del análisis de catalizadores no metálicos es el efecto de carga de la muestra como resultado de la emisión continua de electrones en muestras poco conductoras. Así, la muestra se carga positivamente y las energías de ligadura observadas se desplazan a valores más altos. Bajo la hipótesis de que el efecto de carga es homogéneo en toda la muestra, y por tanto que todos los picos XPS deben de estar desplazados en un mismo valor, el problema se resuelve con el uso de un patrón interno. Es habitual tomar como tal la energía de ligadura de los electrones 1s del carbono (284.9 eV) procedentes de los hidrocarburos ambientales adsorbidos, aunque también se pueden elegir otras referencias.

### **Equipo y Metodología**

Los espectros fotoelectrónicos de rayos X se realizaron en un espectrómetro VG ESCALAB 200R (VG-Scientific). Dispone de una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo de Mg-K $\alpha$  (1253.6 eV) y Al(1486.6 eV), que operan a 12 kV y 10mA. Está equipado con un analizador semiesférico y cinco



detectores tipo channeltron. La presión de trabajo en la cámara de análisis ha sido siempre inferior a  $7 \cdot 10^{-9}$  mbar. La Figura 3.8. muestra un esquema simplificado del equipo.



**Figura 3.8.** Esquema simplificado del equipo de XPS.

Las muestras, en forma de polvo se colocaron en un portamuestras de cobre en un cilindro de 8 mm de diámetro y 1 mm de altura. Mediante un disco de teflón la muestra se somete a presión con el fin de proporcionar una superficie plana y homogénea. Además, de esta forma se evita el arrastre del material en la etapa de desgasificación. Posteriormente, el portamuestras se introduce en la cámara de pretratamiento, donde se realiza el acondicionamiento de la muestra. El tratamiento aplicado a las muestras fue una desgasificación a temperatura ambiente. Por último, la muestra se transfiere a la cámara de análisis.

El registro de los espectros se realizó a una energía de 20 eV y se recogieron varios espectros (con incremento de 0.1 eV y una acumulación de 50 ms) hasta conseguir una buena relación señal/ruido. Las intensidades de los picos ( $I_p$ ) se evaluaron mediante el cálculo de integral de cada pico después de suavizar y ajustar la curva experimental resultante a una combinación lineal de curvas

Lorentzianas y Gaussianas de proporción variable. El mejor ajuste se escogió por minimización de los residuos,  $\chi^2$ . Las relaciones atómicas se evaluaron a partir de las relaciones de intensidades, normalizadas mediante los factores de sensibilidad atómica, según la ecuación,

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{\left[ \frac{I_1}{F_1} \right]}{\left[ \frac{I_2}{F_2} \right]} \quad [3.6]$$

donde,

$I_i$ : área del pico

$F_i$ : factor de sensibilidad atómica

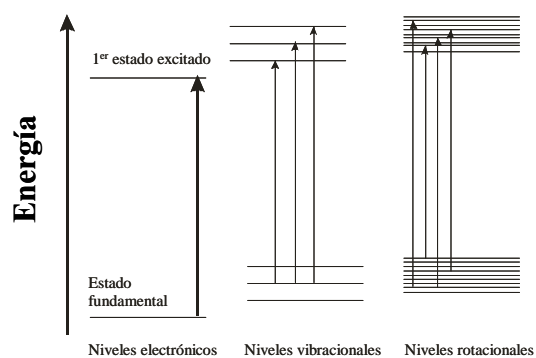
### ***3.2.5. Espectroscopia UV/Vis de absorción***

#### **Fundamento Teórico**

La espectroscopia UV/Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre 200-900 nm. A estas energías se producen transiciones electrónicas desde el nivel fundamental a

estados electrónicos excitados. Los niveles electrónicos de una molécula sencilla se encuentran muy separados entre sí y sólo un fotón de alta energía será capaz de producir la transición de un nivel a otro. La Figura 3.9. muestra los diferentes niveles energéticos de una molécula.

Un espectro de absorción es una representación gráfica que recoge la distribución en longitudes de onda de la intensidad de luz que absorbe una muestra. Es por tanto una medida de la probabilidad con que la muestra pasa del estado fundamental a sus estados electrónicos excitados en función de la energía de excitación. Idealmente, el espectro de absorción de una molécula debería consistir en una serie de picos estrechos, cada uno de ellos a la longitud de onda en la que el fotón incidente posee justo la energía necesaria para producir una transición electrónica. En la práctica, la mayoría de los espectros de absorción consisten en bandas anchas. Uno de los motivos para la obtención de bandas de absorción en vez de picos es el hecho de que con la transición electrónica se producen simultáneamente transiciones a los numerosos niveles rotovibracionales que están presentes en cada estado electrónico. Estos subniveles, cuyas energías están muy próximas entre sí, hacen que sean posibles muchas transiciones simultáneas. Además, los niveles energéticos de cada molécula se pueden alterar por choques con otras moléculas, o por efecto del entorno en caso de disoluciones.



**Figura 3.9.** Niveles energéticos de una molécula.

La medida de los espectros de absorción se basa en la ley de Lambert-Beer que establece que:

1) La proporción de luz que absorbe un medio es independiente de la intensidad de luz incidente.

2) La cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración de moléculas que absorben a lo largo del camino recorrido por la luz en el medio.

La magnitud que se determina en los espectros de absorción en función de la longitud de onda es la absorbancia, que se define como:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I_T} = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad [3.7]$$

donde:

$I_0$ : intensidad de luz incidente

$I_T$ : intensidad de luz transmitida

$C$ : concentración de la muestra

$\epsilon$ : coeficiente de extinción

$l$ : camino óptico

La espectroscopia UV/Vis también se puede aplicar a sólidos, sólo que en este caso es imposible recoger la radiación transmitida por lo que se recurre a realizar medidas de reflexión. La reflexión de la luz puede ser especular o difusa. La luz especular es aquella que se refleja con el mismo ángulo de incidencia y la difusa es aquella que se refleja en el resto de las direcciones.

La luz reflejada por una muestra sólida depende de muchos factores. Kubelka-Munk desarrollaron en 1931 (8) una teoría que relaciona las propiedades de reflectancia con las características del material. La teoría considera que la muestra puede tratarse en su conjunto como un medio continuo. Se define un coeficiente de absorción ( $K$ ) y otro de dispersión ( $s$ ) y de esta manera la función de Kubelka-Munk relaciona la reflectancia medida experimentalmente con la absorbancia y la concentración de la muestra, según la ecuación 3.8.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{s} = \frac{Ac}{s} \quad [3.8]$$

### **Equipo y Metodología**

Los espectros de absorción se han registrado en un espectrofotómetro UV/Vis Cary 5000. La reflectancia difusa se pudo medir gracias al accesorio de esfera de integración. El análisis se realiza con 500mg de muestra finamente molida, que se coloca en el portamuestras. Previamente al análisis se realiza un blanco con disco de PTFE, que emula superficies altamente especulares. Para los experimentos en atmósfera y temperatura controlada, se ha empleado el accesorio Praying-Mantis.

### *3.2.6. Perfiles de reacción superficial termo-programada (TPSR)*

### **Fundamento Teórico**

La molécula de metanol es una sonda sensible que permite cuantificar el número total de centros superficiales, la distribución de los mismos, y su reactividad (9). La Tabla 3.7. indica los diferentes productos que se pueden obtener según el tipo de sitio activo.

**Tabla 3.7.** Distribución de productos resultantes de TPSR, con señales m/e características y sus respectivos factores de corrección

Producto	Abreviatura	Tipo de Centro	Señal m/e característica	Factor de Corrección*
Formaldehído	HCHO	Redox	30	Normalizada
Dimetil eter	DME	Ácidos	45	$[m/z-45]-[m/z-75]/[m/z-40]$
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	Básicos	44	Normalizada
Metanol	CH <sub>3</sub> OH		31	$[m/z-31]-[m/z-60]/[m/z-40]$
Formiato de metilo	MF	Básicos + Redox	60	Normalizada
Dimetoximetano	DMM	Ácidos + Redox	75	Normalizada
Agua	H <sub>2</sub> O		18	Normalizada
Monóxido de carbono	CO		28	$[m/z-28]-0.3[m/z-30]-0.1[m/z-44]/[m/z-40]$

\*señales normalizadas con Ar

El metanol se quimisorbe (por adsorción disociativa) en la superficie de los óxidos como metóxido y al llevar a cabo los estudios de adsorción y reacción termoprogramada, los productos de reacción formados indican la naturaleza de los sitios activos superficiales ya que según la naturaleza del sitio, se dan diferentes productos.

### **Equipo y Metodología**

Los perfiles TPSR de metanol se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo igual al que se utilizó en los experimentos de medidas de actividad, descrito más adelante, en el apartado 3.3.1., con la única diferencia que en este caso el reactor es de cuarzo puesto que durante el experimento se alcanzan temperaturas de 500°C. La alimentación de gases fue controlada por reguladores de flujo másico de la casa Brooks.

Los productos del reactor se canalizan hasta el espectrómetro de masas por una tubería de 1/16" de acero inoxidable. Para evitar condensaciones de productos, este tubo se mantiene a temperatura de 120°C mediante una cinta calefactora.

El análisis de los productos se realizó en un espectrómetro de masas Balzers QMG 125, dotado de un detector cuadrupolo y con una bomba turbomolecular, en serie con una bomba rotatoria adicional, ambas de la marca Pfeiffer-Balzers.

Se colocaron 0.15 gramos de catalizador con partículas con una dimensión dentro del rango 0.25-0.125 mm. Las pruebas se realizaron utilizando un caudal total de 50ml/min. Primero los catalizadores fueron pretratados en aire sintético a 450°C. Se enfriaron a 100°C en aire y una vez alcanzada esta temperatura, se purgaron en una mezcla de Ar/ He (5% Ar en He) durante una hora para limpiar la línea de restos de aire. A 100°C se cambia el flujo de Ar/He por un flujo de metanol en Ar/He (2000 ppm CH<sub>3</sub>OH / 5% Ar en He) manteniendo siempre la temperatura constante a 100°C. Se usa una baja concentración de metanol para asegurar que se produzca una adsorción en el catalizador evitando



los problemas de condensación y sobresaturación. La elección de 100°C como temperatura de reacción es debido a que es una temperatura lo suficientemente alta para garantizar que la adsorción que se produce es quimisorción y que el metanol no se fisisorbe. A la vez, es una temperatura lo suficientemente baja como para que no se den reacciones. Ambos factores, concentración baja de metanol y temperatura de 100°C, evitan una sobreestimación del metanol quimisorbido y por tanto, de los centros superficiales. Estas condiciones vienen acotadas en trabajos de Briand et al (10).

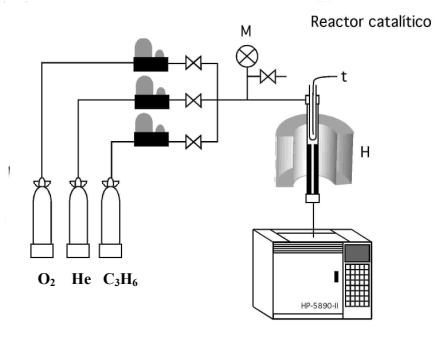
El argon sirve de patrón interno; todas las señales  $m/z$  características se normalizan por la señal de  $m/z$  del Ar ( $m/z = 40$ ) para evitar las fluctuaciones de presión en la cámara.

La señal de masas indica cuándo ha terminado la adsorción puesto que, al iniciar el proceso, la señal de masas del metanol es nula y, a medida que se van saturando los centros en la superficie del catalizador, la señal de metanol va aumentando hasta que llega un momento en que la señal se estabiliza. Esto señala que todos los centros activos del catalizador están “ocupados” por metanol. En ese momento la señal de metanol se estabiliza, y puede darse por terminado el proceso de adsorción. A continuación se corta el flujo de metanol y se pasa un flujo de Ar/He durante una hora, purgando el sistema para eliminar todo el metanol que puede haber quedado en la línea así como el metanol que pudiera quedar fisisorbido, puesto que lo que interesa es la información química de los sitios activos en los que está quimisorbido el metanol. Posteriormente, el sistema se calienta linealmente hasta 500°C. Se usaron rampas de temperatura diferentes en los experimentos (5°C y 10°C/ min) en función de la sensibilidad que requirieran las medidas. Los productos obtenidos se registraron por el espectrómetro de masas.

### 3.3. Medidas de actividad catalítica

#### 3.3.1. Medidas de actividad catalítica en lecho fijo

Las medidas de actividad se llevaron a cabo en el equipo representado en la Figura 3.10. Este sistema consta de una parte de alimentación de los reactivos, de un microrreactor catalítico convencional de lecho fijo y de un cromatógrafo de gases conectado en línea equipado con un detector de conductividad térmica para el análisis de los productos.



**Figura 3.10.** Esquema del Equipo de Reacción utilizado en la ODH de Propano

### **Alimentación de los Reactivos**

El sistema trabaja a presión atmosférica y consta de una parte de alimentación de gases controlada por reguladores de flujo másico de la casa Brooks (modelo 5878) para helio, oxígeno y propano conectados por válvulas tipo todo/nada a sus respectivas balas. Todos los flujos confluyen a una rama común que entra en el reactor.

### **Reactor Catalítico**

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un microrreactor de lecho fijo, que consta de un tubo de cuarzo de 7 mm de diámetro interno (9 mm de diámetro externo) unido a un capilar de 6 mm de diámetro externo; en la zona de unión se coloca un tapón de lana de vidrio que soporta el catalizador. Una vaina de vidrio de 6 mm de diámetro externo se introduce en el tubo de 9 mm del reactor y en su interior se introduce un termopar tipo K que está conectado a un regulador Eurotherm modelo 2408 que controla la temperatura del horno. Este reactor se ha diseñado para disminuir el volumen muerto antes y después del lecho catalítico. La eliminación del volumen muerto antes del lecho catalítico es necesaria para evitar reacciones en fase gaseosa y así asegurar que las medidas de reactividad registradas vienen proporcionadas solamente por el catalizador. La eliminación de dicho volumen después del lecho catalítico es para evitar una descomposición de los productos a la salida de la zona de reacción.

Los productos del reactor se canalizan hasta el cromatógrafo de gases por una tubería de 1/16" de acero inoxidable. Este tubo se mantiene a 130°C mediante una cinta calefactora controlada por un regulador Toho modelo TM 105 conectado

a un termopar tipo J, para evitar la condensación de productos con baja presión de vapor.

### **Sistema de Inyección y Análisis Cromatográfico**

El análisis de los productos se realizó en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 serie II colocado en línea, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y un integrador programador Hewlett-Packard 3396 serie II. El cromatógrafo posee dos válvulas automáticas de seis vías. La primera de ellas posee un bucle de 3.15 cm<sup>3</sup> que se emplea en la toma de muestra. La segunda válvula se encuentra situada entre las dos columnas analíticas conectadas en serie (Porapak Q 80/100 y Tamiz molecular 5Å). La función de la segunda válvula es la de aislar el tamiz molecular para evitar el ingreso de las moléculas de gran tamaño y derivar el flujo de gases directamente desde la columna de Porapak hacia el detector.

El programa de análisis, que se realiza manteniendo el inyector y el detector a 150°C y 200°C, respectivamente, posee los siguientes pasos:

1º) Inyección automática de la muestra por la primera válvula.

2º) Separación de los gases en la columna Porapak a temperatura constante de 35°C: O<sub>2</sub> + CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>O.

3º) Giro de la segunda válvula para evitar la entrada de moléculas mayores que H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO y N<sub>2</sub> en el tamiz molecular, y dirigirlos de la columna Porapak al detector.

4º) Rampa de temperatura de 35°C/ min hasta 140°C para conseguir la separación de los demás gases en la columna Porapak.

### **Metodología**

Se colocaron 0.3 gramos de catalizador con partículas con una dimensión dentro del rango 0.25-0.125 mm. Las pruebas se realizaron utilizando la siguiente alimentación: 10% O<sub>2</sub> y 10% propano en He en las reacciones llevadas a cabo en los estudios de los **Capítulos 4 y 5**, y de 57% O<sub>2</sub> y 5% propano en He en las reacciones llevadas a cabo en los estudios del **Capítulo 6**. El caudal total utilizado fue de 90 ml/min, habiendo comprobado antes que con dicho caudal la velocidad del proceso es independiente de los fenómenos de difusión de transporte de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador. Las medidas se realizaron a presión atmosférica y en un rango de temperaturas entre 200 – 430°C. Al principio del estudio, la temperatura del reactor se mantiene a 200°C y una vez que se obtiene una lectura constante se aumenta la temperatura hasta la de reacción. Alcanzados los 300°C, se realizan varios análisis hasta que se alcance el régimen estacionario. A continuación se estudia la reacción a varias temperaturas hasta que la conversión total alcance el 10%, realizando más de un análisis para cada temperatura para asegurar la reproducibilidad de los datos y el régimen estacionario. Ocasionalmente se disminuyó la temperatura a algún valor anterior para comprobar la estabilidad del catalizador. La conversión, el rendimiento y la selectividad de los productos se determinaron en base a los moles del propano de alimentación y los productos, considerando el número de átomos de carbono en cada molécula. Los parámetros de actividad utilizados se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

Conversión de propano:

$$X_c = \frac{\sum [(moles\ de\ moléculas\ con\ átomo\ de\ C)(átomos\ C\ en\ molécula)]_{prod}}{3(moles\ de\ C_3H_8)_{alimentación}} \times 100$$

Selectividad a un producto i:

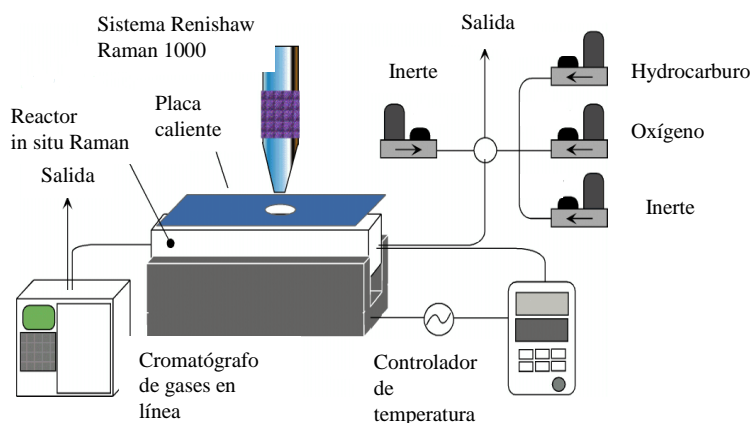
$$S_i = \frac{[(átomos\ de\ C\ en\ i)(moles\ de\ i)]_{productos}}{(moles\ de\ C\ en\ productos)_{productos}} \times 100$$

Rendimiento a un producto i:

$$\eta_i = \frac{[(átomos\ de\ C\ en\ i)(moles\ de\ i)]_{productos}}{3(moles\ de\ C_3H_8)_{alimentación}} \times 100$$

### 3.3.2. Estudios Raman-operando

La espectroscopia Raman *operando* consiste en la combinación de espectroscopia *in-situ* Raman en condiciones verdaderas de reacción, con la medida simultánea de actividad en condiciones de reacción. La celda *operando* debe cumplir los requisitos de una calda *in-situ* y además los de un reactor catalítico. Por tanto *operando* supone un grado más avanzado de *in situ*. Esta espectroscopia es una técnica novedosa (5, 11-14) inmensamente útil en la caracterización de catalizadores, ya que el reactor catalítico es a la vez la celda de la reacción con lo cual se obtienen los espectros Raman en condiciones verdaderas de reacción y se tiene una medida de actividad catalítica para cada espectro. La Figura 3.11. representa el equipo utilizado.



**Figura 3.11.** Sistema de Espectroscopia Raman *Operando*

El sistema trabaja a presión atmosférica y consiste en una parte de alimentación de gases controlada por reguladores de flujo másico de la casa Brooks para helio, oxígeno y propano. Todos los flujos confluyen y pasan al reactor. La salida del reactor está conectada al cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 serie II utilizado en el equipo de reactor de lecho fijo (apartado 3.3.1.). Todas las líneas del sistema son de acero inoxidable de 1/8" y están calefactadas a 140°C con una cinta autotérmica. Tanto la alimentación como el análisis de gases es la misma que utiliza el equipo con reactor en lecho fijo convencional.

El reactor de lecho fijo usado en los experimentos *operando* es de cuarzo y ha sido diseñado y fabricado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. Posee paredes de calidad óptica y el catalizador se confina con tapones de lana de cuarzo tanto a la entrada como a la salida. Se calienta a la temperatura de reacción con un horno ad-hoc, también de fabricación propia, que tiene una ventana que

permite la obtención del espectro Raman del catalizador en el momento de la reacción. La temperatura del reactor se controla mediante un termopar tipo K (introducido con una vaina hasta el lecho catalítico) y un controlador Toho TC 22. El aparato Raman utilizado en la obtención de estos espectros es el Sistema Renishaw Raman 1000 (descrito en el apartado 3.2.2.). Para prevenir el calentamiento local de las muestras debido al láser durante la adquisición de los espectros, se bajó la potencia a  $< 1$  mW.

### **Metodología**

La metodología empleada en las pruebas Raman operando fue idéntica a la empleada en las pruebas descritas en el apartado 3.3.1.

Los cálculos de los parámetros de actividad se realizaron de la misma manera que se explica en el apartado 3.3.1. para los cálculos para la microplanta de lecho fijo para la reacción de oxidación de propano. Un criterio fundamental, es que no se observen diferencias en los valores obtenidos en el reactor convencional y en el reactor operando. Los espectros Raman se realizan durante el estudio catalítico, simultáneamente a las medidas de actividad.



---

## Bibliografía

---

1. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
2. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pre Appl. Chem. 57 (1985) 603..
3. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, *"Introductory Raman Spectroscopy"*, Academia Press: 1994.
4. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Biblioteca de Ciencias (CSIC), Ed. M. Faraldos, C. Goberna (2002).
5. M. A. Bañares, I. E. Wachs, J. Raman Spectrosc., 33 (2002) 359.
6. Jenkins, R. y Snyder, R.L., *"Introduction to X-ray powder diffractometry"* (1996), John Wiley & Sons Inc., New York.
7. Suryanarayana, C. y Norton, M.G., *"X-ray diffraction: a practical approach"* (1998), Plenum Press, New York.
8. P. Kubelka, F. Munk, Z. Tech. Phys. 12 (1931) 593.
9. L. E. Briand, J. M. Jehng, L. Corgnelaglia, A. M. Hirt, I. E. Wachs, Catal. Today 78 (2003) 257.
10. L. E. Briand, W. E. Farneth, I. E. Wachs, Catal. Tod. 62 (2000) 219.
11. M. O. Guerrero-Perez, M. A. Bañares, Chem. Commun. 12 (2002) 1292.
12. B. M. Weckhuysen, Chem. Commun. 97 (2002).
13. M. A. Bañares, M. O. Guerrero-Perez, , J. L. G. Fierro, G. G. Cortez, J. Mat. Chem. 3337 (2002).
14. G. Garcia-Cortez, M. A. Bañares, J. Catal. 209 (2002) 197.



---

## RESUMEN

---

En este capítulo se estudian catalizadores mixtos de óxidos de Mo-V de alto contenido en óxidos soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (serie MoVA), preparados por el método de impregnación acuosa y secado. Se realiza un primer estudio (apartado 4.2) en el que se emplean catalizadores de óxidos simples de Mo (24MoA) y de V (24VA), así como catalizadores mixtos Mo-V con contenidos de óxidos metálicos diferentes y superiores al contenido de la monocapa (24MoVA y 60MoVA). Con estos catalizadores se llevó a cabo un estudio de la influencia de la naturaleza de los óxidos soportados y del contenido total (en el caso de los catalizadores mixtos) en la estructura y el comportamiento catalítico en ODH de propano de estos catalizadores. De estos estudios se observó que en los catalizadores de óxidos simples, 24MoA y 24VA, se forman los óxidos MoO<sub>3</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> respectivamente, mientras que en los catalizadores mixtos, también se da una formación de fase mixtas, AlVMoO<sub>7</sub> y Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. En este estudio se asignaron por primera vez las bandas Raman de la fase AlVMoO<sub>7</sub>. Estas fases mixtas implican una reacción de los óxidos soportados con el soporte debido a que el molibdeno promueve la reactividad en estado sólido de los sitios de Al del soporte alúmina a altos contenidos, facilitando su migración a la fase soportada y reaccionando con las especies de Mo y V y formando estas fases mixtas. La fase mixta, AlVMoO<sub>7</sub>, parece estar asociada a las propiedades redox en los catalizadores mixtos, según los resultados obtenidos por TPSR de metanol. En ODH de propano, la presencia de las fases mixtas confiere una mayor selectividad a propileno y los estudios Raman-GC Operando indican que durante reacción la fase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se redispersa para dar especies de óxidos de V superficiales. Los estudios de la influencia del contenido total de óxidos soportados indican que la formación de los óxidos mixtos se favorece a contenidos intermedios que superan el contenido del límite

de dispersión con una máxima interacción entre Mo-V-Al. El número de sitios expuestos disminuye con el contenido.

Se realizó un segundo estudio (apartado 4.3) en el que se emplearon catalizadores mixtos con diferentes proporciones atómicas de Mo:V, manteniendo el contenido total de óxidos soportados constante (24 átomos de metal/nm<sup>2</sup> de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y estos catalizadores se compararon con los catalizadores de óxidos simples de igual contenido (24MoA y 24VA). La caracterización estructural mostró que se formaban las mismas fases mixtas que en el estudio anterior, pero con poblaciones relativas diferentes según la proporción atómica Mo:V. Por normalización de las intensidades de las bandas Raman, se llegó a encontrar una tendencia en las poblaciones relativas de cada fase en función de la proporción Mo:V y se pudo deducir que las fases mixtas,  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  se producen en paralelo y a costa de los óxidos puros,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ , viéndose favorecida su población cuando la proporción atómica Mo:V es intermedia dando una máxima interacción Mo-V-Al. La actividad en ODH de propano está relacionada con la distribución de fases de manera que la fase  $\text{V}_2\text{O}_5$  está asociada a la mayor actividad, mientras que  $\text{MoO}_3$  está asociada a la menor actividad. La fase  $\text{AlVMoO}_7$  parece asociada al mayor rendimiento a propileno, mientras que la fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  parece asociada a una mayor selectividad a propileno.

---

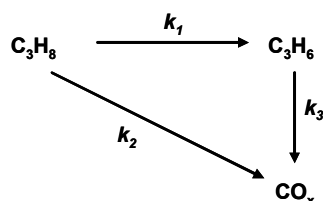
## 4.1 Introducción

---

Los catalizadores más eficientes en la reacción de ODH de propano son los catalizadores basados en óxidos de vanadio y en óxidos de molibdeno (1-15). Estudios llevados a cabo con catalizadores de óxidos mixtos másicos han mostrado que estos son eficientes en la oxidación de alcanos a alquenos, productos oxigenados y nitrilos (2,16-21). La naturaleza de la fase activa en la superficie de estos catalizadores másicos es difícil de estudiar y sigue siendo una incógnita. Por tanto es importante estudiar la superficie de los óxidos mixtos para comprender mejor la naturaleza de las fases activas en reacción.

La química de los óxidos de los dos elementos, Mo y V, ha sido estudiada en el caso de catalizadores soportados cuando los contenidos de óxidos soportados se encuentran por debajo del correspondiente a la monocapa. Estudios llevados a cabo con la reacción de ODH de propano han mostrado que en catalizadores de óxido de vanadio y óxido de molibdeno soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ , la mayor actividad específica (por átomo de V o de Mo) se obtiene cuando el contenido total es cercano al contenido nominal de una monocapa de polivanadato ( $7\text{-}8 \text{ V/nm}^2$ ) o polimolibdato ( $4\text{-}5 \text{ Mo/nm}^2$ ) en estos soportes (5,12-15,22). Se ha observado que para un contenido equivalente por debajo del contenido nominal de monocapa, la actividad en ODH de propano es mayor en el caso del óxido de vanadio disperso que en el caso de óxido de molibdeno disperso. Los estudios llevados a cabo al soportar ambos óxidos juntos, a contenidos por debajo de la monocapa, muestran que el Mo no tiene ningún efecto estructural sobre el catalizador de V, pero sí llega a tener efecto en la reactividad; la coexistencia de especies dispersas superficiales de los óxidos de Mo y de V ha mostrado tener un efecto promotor moderado en la reacción de ODH de propano (23-25).

Iglesia et al. (26) han descrito los efectos de la de óxido en la selectividad hacia propileno en términos del esquema siguiente.



Los coeficientes de reacción  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  describen las velocidades de ODH de propano, combustión de propano y combustión de propileno respectivamente. Los valores de estos coeficientes se pueden obtener mediante análisis de las velocidades de reacción como función de la velocidad espacial de los reactivos. Estudios llevados a cabo con el óxido de molibdeno soportado en alúmina han mostrado que los valores de las relaciones  $k_2/k_1$  y  $k_3/k_1$  disminuyen al aumentar la densidad superficial de óxido de molibdeno, sugiriendo que el sitio superficial Mo-O-Al favorece la adsorción del propileno y la combustión de los alcóxidos resultantes (13). En contraste con el óxido de molibdeno, los valores de  $k_2/k_1$  y  $k_3/k_1$  en el caso de óxido de vanadio soportado en alúmina aumentan al aumentar el contenido del óxido en la superficie, aparentemente como resultado de la menor selectividad que se da en los clusters tridimensionales de óxido de vanadio en comparación con los monómeros y los oligómeros bidimensionales. Por tanto, mientras que un contenido equivalente de una monocapa de óxido de vanadio resulta en una actividad específica alta de ODH de propano, también da lugar a bajas selectividades hacia propileno. Por tanto Iglesia et al. sugieren que para obtener una alta actividad y selectividad en ODH de propano, hay que aumentar la

reducibilidad del óxido de vanadio a la vez que hay minimizar la formación de cristales de  $V_2O_5$ , los cuales causan la disminución de la selectividad hacia propileno (26). En sus estudios consiguen mejorar el comportamiento catalítico y aumentan las selectividades hacia propileno al soportar una monocapa de óxido de vanadio sobre una capa de polimolibdato y atribuyen el mejor comportamiento catalítico a la formación de enlaces V-O-Mo entre las especies dispersas de óxido de vanadio superficiales y la monocapa de polimolibdato (26).

La naturaleza exacta de la fase activa en las fases másicas Mo-V-O no es conocida ya que la mayoría de los estudios se centran en la estructura másica de estos óxidos; sin embargo hay que tener en cuenta que las moléculas de las mezclas de reacción interactúan con la capa mas externa de estos materiales, los cuales están directamente expuestos a los reactivos. Esta capa externa es la terminación de la estructura regular de la fase másica y por tanto es diferente al resto de la masa. Además, la estructura de la capa más externa probablemente se reconstruya durante la reacción, dando lugar a la fase activa en el momento de reacción. Es posible que la naturaleza de las especies presentes en la superficie de los catalizadores soportados de óxidos mixtos Mo-V que se encuentran en la región de submonocapa sean parecidas a las que se encuentran en la superficie de los catalizadores mixtos másicos, tal como se ha observado en estudios de sistemas análogos (27,28). Por tanto es interesante estudiar sistemas de óxidos de Mo-V soportados a contenidos superiores al contenido de monocapa para alcanzar un mejor entendimiento de la interacción que se produce entre ambos óxidos. Los catalizadores que se estudian en este capítulo se muestran en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Catalizadores de la serie MoVA.

Serie	Grupo	Catalizador	Soporte	Contenido de Mo y V		
				(Mo+V) <sup>a</sup>	Mo:V <sup>b</sup>	
MoVA	Catalizadores de óxidos simples	24MoA	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	1:0	
		24VA	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	0:1	
	Catalizadores mixtos Mo-V Contenido total = variable Mo:V = constante = 1	24MoVA	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	1:1	
		60MoVA	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	1:1	
		Catalizadores mixtos Mo-V Contenido total = constante Mo:V = variable	24Mo <sub>9</sub> VA	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	9:1
			24Mo <sub>5</sub> VA	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	5:1
	24Mo <sub>2</sub> VA		γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	2:1	
	24MoV <sub>2</sub> A		γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	1:2	
	24MoV <sub>5</sub> A		γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	1:5	
	24MoV <sub>9</sub> A		γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	1:9	
	Referencias másicas	-	B-MoVAI-24	-		1:1
		-	B-MoVAI-48	-		1:1

<sup>a</sup> átomos/nm<sup>2</sup> alúmina

<sup>b</sup> relación atómica



---

## 4.2 Estudio de catalizadores mixtos Mo-V con contenido total variable y proporción Mo:V constante = 1

---

Para llevar a cabo este estudio se emplearon los siguientes grupos de catalizadores:

- a) Catalizadores de óxidos simples: 24MoA, 24VA.
- b) Catalizadores mixtos Mo-V con contenido total variable y relación Mo:V = constante = 1:1: 24MoVA, 60MoVA.
- c) Referencias másicas: B-MoVAI-24, B-MoVAI-48.

### 4.2.1 Resultados

#### 4.2.1.1. Caracterización de catalizadores

En los siguientes apartados se muestran los resultados de caracterización estructural obtenidos utilizando las siguientes técnicas de caracterización: medida de superficie específica BET, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y reacción superficial termoprogramada (TPSR) de metanol.

#### **4.2.1.1.1 Superficie Específica BET**

La Tabla 4.2 muestra las superficies BET de los catalizadores estudiados en este apartado así como la superficie del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  empleado en su preparación. Se observa que la superficie específica cae bruscamente al añadir los óxidos al soporte, probablemente debido a la sinterización de los óxidos puesto que se está trabajando a contenidos altos que superan el límite de dispersión de ambos óxidos, de Mo y V (5). Sobre todo los catalizadores que contienen Mo son los que menos superficie específica muestran, lo cual se puede deber i) al hecho de que las especies de molibdeno tienen un enlace más con el soporte que las de vanadio (29) y ii) a la mayor reactividad del molibdeno con el soporte alúmina.

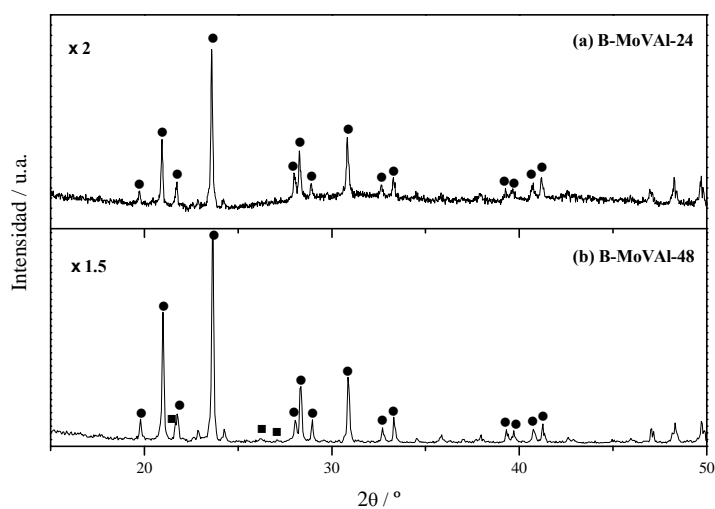
**Tabla 4.2.** Áreas superficiales BET del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y de los catalizadores 24MoA, 24VA, 24MoVA y 60MoVA.

Serie	Grupo	Catalizador	Superficie específica BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Densidad superficial (átomos/ $\text{nm}^2$ )
Soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-		164	0 + 0
		Catalizadores de óxidos simples		
		24MoA	63	24
MoVA	Catalizadores mixtos Mo-V Contenido total = variable Mo:V = constante = 1	24VA	85	24
		24MoVA	67	12 + 12
		60MoVA	37	30 + 30

#### **4.2.1.1.2 Difracción de rayos X (DRX)**

##### **Referencias másicas: B-MoVAI-24 y B-MoVAI-48**

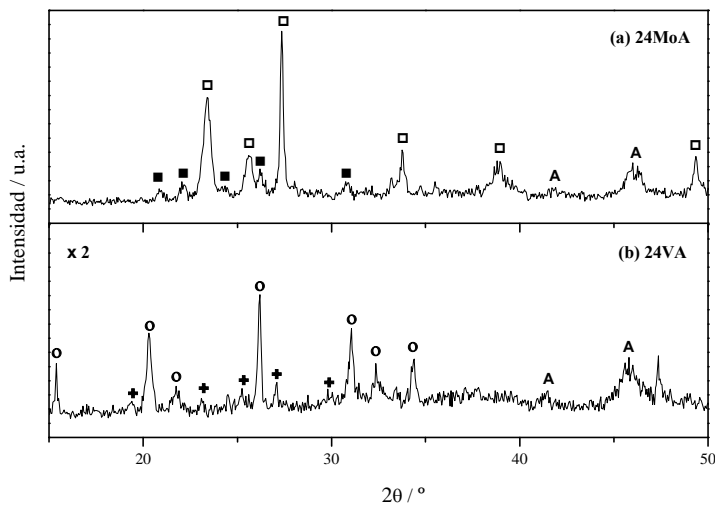
La Figura 4.1 muestra los difractogramas de las muestras másicas mixtas. El difractograma de MoVAI-24 (Figura 4.1(a)) es característico de la fase mixta ternaria  $\text{AlVMoO}_7$  (JCPDS file # 46-687). Cuando esta muestra se calienta a  $550^\circ\text{C}$  durante 24 horas más (MoVAI-48), las líneas de  $\text{AlVMoO}_7$  se intensifican y aparecen nuevas líneas de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  segregada (JCPDS file # 23-764) (Figura 4.1(b)).



**Figura 4.1.** Difractogramas de rayos X de (a) B-MoVAI-24 y (b) B-MoVAI-48. Identificación de fases: (●)  $\text{AlVMoO}_7$ , JCPDS file # 46-687; (■)  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , JCPDS file # 23-764.

**Catalizadores de óxidos simples: 24MoA y 24VA**

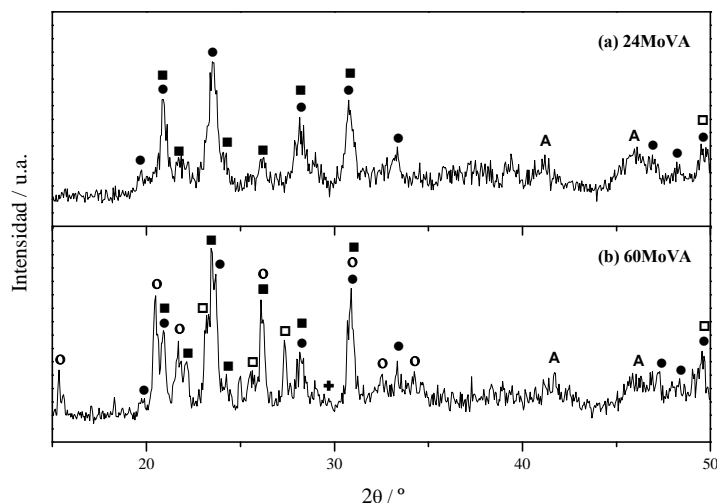
La Figura 4.2 muestra los difractogramas de los catalizadores de óxidos simples. Todos los catalizadores presentan picos de difracción del soporte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para el catalizador 24MoA (Figura 4.2(a)) se observa que los picos más intensos corresponden a los más intensos de los cristales de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  (JCPDS file # 35-609). También se observan unos picos débiles que son típicos de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (JCPDS file # 23-764). El catalizador 24VA (Figura 4.2(b)) muestra los picos más intensos correspondientes a cristales de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (JCPDS file # 77-2418). Además, como fase minoritaria se distinguen unos picos débiles típicos de  $\text{AlV}_3\text{O}_9$  (JCPDS file # 49-694).



**Figura 4.2.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores de óxidos sencillos: (a) 24MoA y (b) 24VA. Identificación de fases: (□)  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , JCPDS file # 35-609; (■)  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , JCPDS file # 23-764; (○)  $\text{V}_2\text{O}_5$ , JCPDS file # 77-2418; (+)  $\text{AlV}_3\text{O}_9$ , JCPDS file # 49-694; (A) soporte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Catalizadores mixtos: 24MoVA, 60MoVA**

La Figura 4.3 muestra los difractogramas de los catalizadores mixtos Mo-V. El difractograma de 24MoVA (Figura 4.3(a)) indica que la fase mayoritaria es la correspondiente a la fase mixta  $\text{AlVMoO}_7$  (JCPDS file # 46-687) y además se pueden discernir picos más débiles que indican la presencia de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  como fase secundaria.



**Figura 4.3.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores mixtos Mo-V: (a) 24MoVA y (b) 60MoVA. Identificación de fases: ( $\square$ )  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , JCPDS file # 35-609; ( $\blacksquare$ )  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , JCPDS file # 23-764; ( $\circ$ )  $\text{V}_2\text{O}_5$ , JCPDS file # 77-2418; ( $\bullet$ )  $\text{AlVMoO}_7$ , JCPDS file # 46-687; ( $+$ )  $\text{AlV}_3\text{O}_9$ , JCPDS file # 49-694; (A) soporte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El difractograma del catalizador 60MoVA (Figura 4.3(b)) también posee los picos característicos de  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . La fase  $\text{AlVMoO}_7$  sigue

como la fase mayoritaria, pero los picos de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  son más intensos que en el caso de 24MoVA, aumentando con el contenido total. También se pueden observar trazas de cristales de  $\alpha\text{-MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  en el difractograma de 60MoVA. Las líneas de difracción de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se debilitan al aumentar el contenido total de Mo+V, lo cual puede ser debido al efecto de dilución de la alúmina y a la pérdida de cristalinidad debido a la migración de cationes de Al a las fases nuevas formadas por la reacción entre los óxidos soportados y el soporte alúmina. La Tabla 4.3 resume los resultados obtenidos por esta técnica.

**Tabla 4.3.** Fases cristalinas detectadas por DRX en las muestras másicas de referencia B-MoVAI-24, B-MoVAI-48, y en los catalizadores 24MoA, 24VA, 24MoVA y 60MoVA.

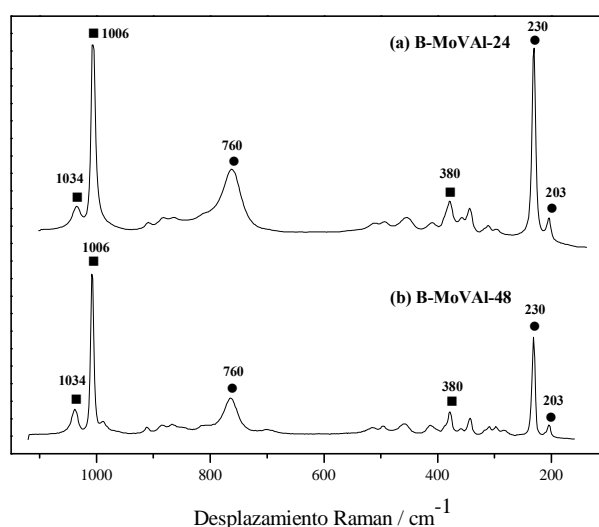
Catalizador	DRX
B-MoVAI-24	$\text{AlVMoO}_7$
B-MoVAI-48	$\text{AlVMoO}_7$ , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
24MoA	$\text{MoO}_3$ , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (trazas)
24VA	$\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{AlV}_3\text{O}_9$ (trazas)
24MoVA	$\text{AlVMoO}_7$ , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
60MoVA	$\text{AlVMoO}_7$ , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{MoO}_3$ (débil)

#### 4.2.1.1.3 Espectroscopia Raman

##### Referencias másicas: B-MoVAI-24 y B-MoVAI-48

Los espectros Raman de las muestras de referencia, deshidratadas a 120 °C, se presentan en la Figura 4.4. El espectro Raman de la muestra B-MoVAI-24 presenta dos series de bandas Raman (Figura 4.4(a)). Las bandas Raman a 760, 230 y  $203\text{cm}^{-1}$  no han sido descritas hasta el presente. Estas bandas no son

sensibles a la hidratación y por tanto, corresponden a una fase cristalina que podría ser una fase mixta Mo-V-Al, a la que a partir de ahora se referirá como Fase-I. Las bandas a  $1034$ ,  $1006\text{cm}^{-1}$  y la banda débil a  $380\text{cm}^{-1}$  no son sensibles a la hidratación; su posición e intensidad relativas corresponden a la especie  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (30-32). La intensidad de estas bandas Raman disminuye respecto a las bandas de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  en la muestra B-MoVAl-48 (Figura 4.4(b)). En estos espectros Raman no es fácil distinguir la presencia de especies de óxidos superficiales de V y Mo, típicamente caracterizados por los modos Raman de  $\text{V}=\text{O}$  ( $1030\text{cm}^{-1}$ ) y  $\text{Mo}=\text{O}$  ( $1000\text{cm}^{-1}$ ) ya que éstos se solapan con las bandas Raman intensas del  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  a  $1034$  y  $1006\text{cm}^{-1}$ .

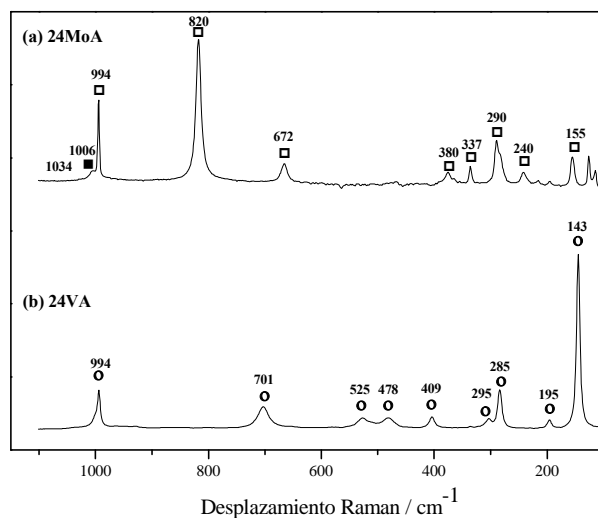


**Figura 4.4.** Espectros Raman de las muestras másicas de referencia: (a) B-MoVAl-24 y (b) B-MoVAl-48. Identificación de fases: (●) Fase I; (■)  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ .



### Catalizadores de óxidos simples: 24MoA y 24VA

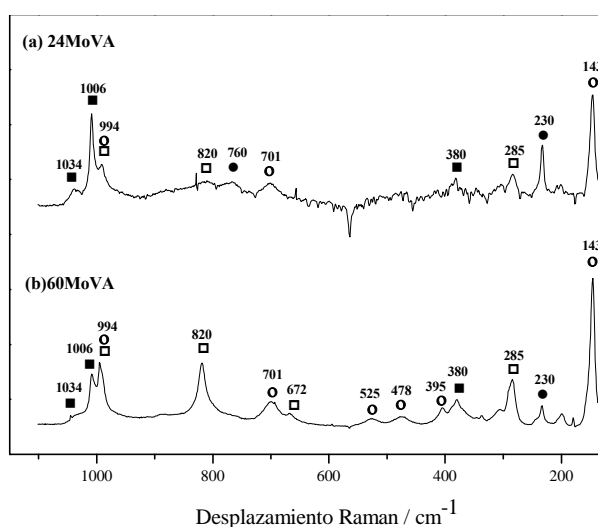
Los espectros Raman de las muestras, deshidratadas a 120°C se muestran en la Figura 4.5. La muestra 24MoA (Figura 4.5(a)) presenta unas bandas Raman características de cristales de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (994, 820, 672, 380, 337, 290, 240, 155cm<sup>-1</sup>) además de bandas débiles a 1006 y 380cm<sup>-1</sup> que son las bandas más intensas de la fase Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. En el espectro de la muestra 24VA (Figura 4.5(b)) aparecen bandas típicas de agregados de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (994, 701, 525, 478, 409, 295, 285, 195 y 143cm<sup>-1</sup>).



**Figura 4.5.** Espectros Raman de los catalizadores de óxidos simples: (a) 24MoA y (b) 24VA. Identificación de fases: (□)  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, (■) Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (○) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Catalizadores mixtos: 24MoVA, 60MoVA**

Los espectros Raman de los catalizadores mixtos 24MoVA y 60MoVA, deshidratados a 120 °C, se presentan en la Figura 4.6 (Figuras 4.6(a) y 4.6(b)). Estos catalizadores de óxidos mixtos muestran algunas de las bandas de los óxidos cristalinos descritas antes y también bandas nuevas. Ambos catalizadores poseen bandas débiles alrededor de 994, 701, 525, 478, 409, 295, 285, 195 y 143  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual indica presencia de trazas de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . El espectro Raman de 24MoVA y, en mayor medida, de 60MoVA posee además de las bandas de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , unas bandas a 994, 820, 672 y 290  $\text{cm}^{-1}$  que indican la presencia de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , el cual debe estar presente como traza ya que las bandas Raman de  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  poseen una sección Raman alta y en este espectro no se observan con una intensidad tan alta como la que presentan en el espectro de 24MoA.



**Figura 4.6.** Espectros Raman de los catalizadores mixtos Mo-V: (a) 24MoVA y (b) 60MoVA. Identificación de fases: (□)  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , (■)  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , (○)  $\text{V}_2\text{O}_5$ , (●)  $\text{AlVMoO}_7$ .

Respecto a las bandas nuevas, ambos catalizadores muestran bandas Raman a  $760$  y  $230\text{cm}^{-1}$  y una muy débil a  $203\text{cm}^{-1}$  iguales a las bandas de la Fase-I detectadas en los espectros Raman de las muestras másicas B-MoVAI-24 y B-MoVAI-48 (26). Estas bandas se presentan más intensas en el espectro de 24MoVA en comparación con el de 60MoVA. Además, ambos catalizadores presentan bandas Raman a  $1034$  y  $1006\text{cm}^{-1}$  y una banda débil a  $380\text{cm}^{-1}$ , que no son sensibles a la hidratación, y por su posición e intensidad relativas indican que corresponden a  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (33-35). La Tabla 4.4 resume los resultados obtenidos por esta técnica.

**Tabla 4.4.** Fases detectadas por espectroscopia Raman en las muestras másicas de referencia, B-MoVAI-24 y B-MoVAI-48, y en los catalizadores 24MoA, 24VA, 24MoVA y 60MoVA.

Catalizador	Raman
B-MoVAI-24	Fase-I, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
B-MoVAI-48	Fase-I $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
24MoA	$\text{MoO}_3$ , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
24VA	$\text{V}_2\text{O}_5$
24MoVA	Fase-I, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ (trazas)
60MoVA	Fase-I, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{MoO}_3$ débil

#### 4.2.1.1.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La Tabla 4.5 muestra los resultados obtenidos por caracterización de XPS. La energías de ligadura de los picos principales se resumen para Al 2p, Mo  $3d_{5/2}$  y V  $2p_{1/2}$ . La línea de V 2p está centrada a  $517.2\text{eV}$ , típico de las especies  $\text{V}^{5+}$  rodeados por especies de oxígeno (36). El pico de Mo  $3d_{5/2}$  está centrado a  $232.6\text{eV}$ , característico de iones  $\text{Mo}^{6+}$  en entorno de oxígenos (36). La coexistencia de Mo y V en la superficie no tiene un efecto claro sobre los valores

de las energías de ligadura; por tanto, el Mo y el V exhiben su mayor estado de oxidación en todos los catalizadores; esto es consistente con las fases detectadas en las muestras de referencia másicas del óxido de MoVAI (AlVMoO<sub>7</sub> y Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>).

La Tabla 4.5 también muestra las relaciones atómicas M/Al (M=Mo+V) determinadas por XPS. Los tres primeros catalizadores de dicha tabla poseen el mismo contenido total de óxidos soportados (24 átomos/nm<sup>2</sup>), sin embargo la relación M/Al es el doble para el catalizador sin molibdeno. Por tanto, la relación atómica M/Al para el contenido total de 24 átomos/nm<sup>2</sup> disminuye considerablemente cuando el Mo está presente. A contenidos más altos de Mo+V, en el catalizador 60MoVA, la relación atómica es 0.26, parecida a la de 24MoVA, lo cual confirma que estos contenidos superan al límite de dispersión. Es interesante resaltar que la visibilidad del aluminio en XPS es significativamente mayor que el que se esperaría obtener para óxidos soportados en alúmina con un contenido superior al límite de dispersión. Esto puede evidenciar una migración de iones Al a la fase soportada, especialmente en los catalizadores con molibdeno.

**Tabla 4.5.** Energías de enlace (eV) de Al2p, Mo3d<sub>5/2</sub>, V2p<sub>3/2</sub> y relaciones atómicas superficiales de la muestra másica de referencia, B-MoVAI-24, y de los catalizadores 24VA, 24MoA, 24MoVA y 60MoVA.

Catalizador	Al2p	Mo3d <sub>5/2</sub>	V2p <sub>3/2</sub>	Mo/Al	V/Al	(Mo+V)/Al	Mo/V
24MoA	74.5	232.6	-	0.21	-	0.21	-
24VA	74.6	-	517.2	-	0.44	0.44	0
24MoVA	74.4	232.6	517.3	0.16	0.12	0.29	1.34
60MoVA	74.4	232.7	517.0	0.10	0.16	0.26	0.63
B-MoVAI-24	74.7	233.1	517.6	1.25	1.40	2.65	0.89

Por otro lado, en la muestra másica B-MoVAl-24, los datos de XPS muestran que la composición cercana a la superficie no se parece a la composición másica del catalizador. La visibilidad de la alúmina en XPS es menor que la relación másica en la muestra de referencia, lo cual sugiere un enriquecimiento superficial de Mo y V para la muestra másica (B-MoVAl-24).

#### **4.2.1.1.5 Reacción Superficial Termo-Programada (TPSR) de Metanol**

La Tabla 4.6 resume los resultados obtenidos de los experimentos de TPSR de metanol en los catalizadores soportados en alúmina. La tabla muestra las áreas y los valores de  $T_{\text{máx}}$  de los perfiles de los productos de reacción: formaldehído (HCHO), dimetiléter (DME) y  $\text{CO}_2$ . La  $T_{\text{máx}}$  se define como la temperatura en °C a la que los perfiles de la señal del masas de los productos alcanzan el máximo. También se indica la temperatura a la que se empieza a formar el HCHO ( $T_{\text{umbral}}$ ), puesto que éste es el producto principal de reacción. La  $T_{\text{umbral}}$  se ha obtenido partiendo de la base de que es la temperatura en °C a la que la señal del masas  $[m/z]$  normalizada con Ar alcanza el valor de  $5 \cdot 10^{-4}$  u.a.

Los tres primeros catalizadores en la Tabla 4.6 muestran el efecto de los componentes Mo, V y ambos sobre el soporte alúmina. Básicamente todos los catalizadores presentan una actividad redox (HCHO). Los catalizadores muestran muy poca acidez ya que la cantidad de DME que se produce es prácticamente despreciable. El  $\text{CO}_2$  se forma a una temperatura mucho más alta. El óxido de vanadio soportado en alúmina (24VA) produce más formaldehído que el óxido de molibdeno soportado en alúmina (24MoA), lo cual está en línea con las propiedades esencialmente redox y la mayor reactividad de las especies superficiales de óxido de vanadio; también la  $T_{\text{umbral}}$  es menor para el caso de

24VA. La producción de formaldehído alcanza su máximo cuando están presentes ambos Mo y V (24MoVA); además, 24MoVA presenta la  $T_{\text{umbral}}$  más baja a formaldehído. Por tanto, 24MoVA muestra mayor reactividad redox que los sistemas de óxidos simples soportados (24MoA y 24VA). Los dos últimos catalizadores muestran el efecto del contenido total de Mo+V, así, se observa un descenso de la producción de HCHO al aumentae el contenido total de Mo+V en 60MoVA, además, la  $T_{\text{umbral}}$  de HCHO aumenta 17 °C.

**Tabla 4.6.** Resultados de TPSR de metanol para los catalizadores 24MoA, 24VA, 24MoVA y 60MoVA.

Programa TPSR <sup>a</sup>	Catalizador	HCHO			DME			CO <sub>2</sub>	
		Área <sup>b</sup> /u.a.	T <sup>c</sup> <sub>umbral</sub> /°C	T <sup>d</sup> <sub>máx</sub> /°C	Área <sup>b</sup> /u.a.	T <sup>d</sup> <sub>máx</sub> /°C	Área <sup>b</sup> /u.a.	T <sup>d</sup> <sub>máx</sub> /°C	Área <sup>b</sup> /u.a.
Condiciones de Reacción TP #1	24MoA	0.36	153	205	0.004	205	0.05	213, 335, 430	
	24VA	1.05	149	215	0.013	215	0.15	260, 305, 400	
	24MoVA	1.41	125	200	0.031	190	0.14	310, 415	
Condiciones de Reacción TP #2	24MoVA	0.46	134	205	0.011	190	0.04	320	
	60MoVA	0.27	147	210	0.003	190	0.06	330	

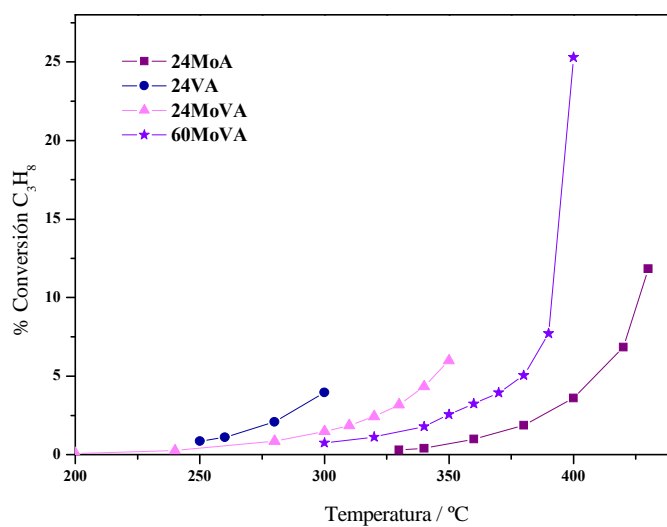
- a) Las condiciones de reacción TP # 1 y #2 se han descrito en la sección experimental
- b) Área bajo los perfiles de la señal de masa [m/z]
- c) T<sub>umbral</sub>, temperatura a la que [m/z] normalizada con Ar de HCHO alcanza el valor: 5·10<sup>-4</sup> u.a., en grados Centígrados

#### **4.2.1.2 Medidas de actividad catalítica en ODH de propano**

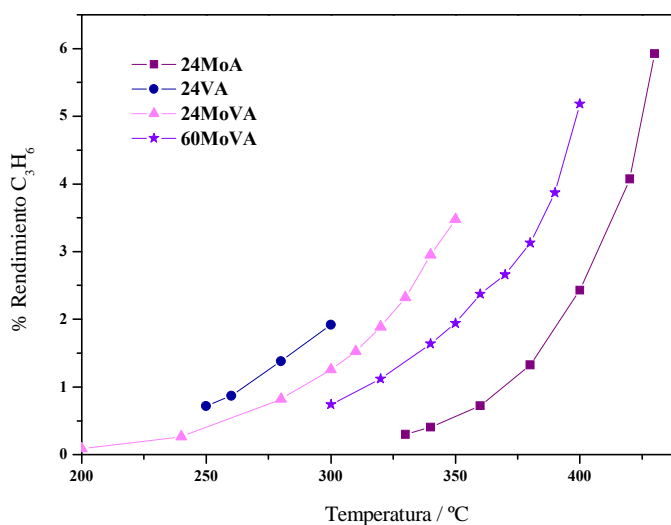
Se llevaron a cabo medidas de actividad en la reacción de ODH de propano utilizando una alimentación de gases  $C_3H_8/O_2/He$  con una proporción molar 1/1/8.

La Figura 4.7 muestra la conversión de propano frente a la temperatura de reacción para los catalizadores 24VA, 24MoA, 24MoVA y 60MoVA. En todos los casos, la conversión aumenta con la temperatura. El catalizador de vanadio, 24VA, es aproximadamente una orden de magnitud más activo que el catalizador de molibdeno, 24MoA, en línea con resultados obtenidos anteriormente en estudios comparativos de estos óxidos para ODH de propano. Los catalizadores mixtos 24MoVA y 60MoVA presentan una actividad intermedia entre la de 24VA y 24MoA siendo el catalizador mixto 60MoVA menos activo que 24MoVA. Las tendencias de rendimiento de propileno, que se muestran en la Figura 4.8 discurren paralelas a las tendencias de conversión. El descenso de reactividad de 60MoVA con respecto a 24MoVA es consistente con la pérdida de actividad evidenciada en los perfiles de TPSR de metanol, que a su vez refleja la pérdida de dispersión de la fase soportada. Al representar el rendimiento a propileno frente a la temperatura, Figura 4.8, se observa la misma tendencia.





**Figura 4.7.** Conversión de propano frente a la temperatura para los catalizadores 24MoA, 24VA, 24MoVA y 60MoVA. (Condiciones de reacción: 300 mg catalizador; flujo total 90 ml/min; proporción molar  $C_3H_8:O_2:He = 1:1:8$ )

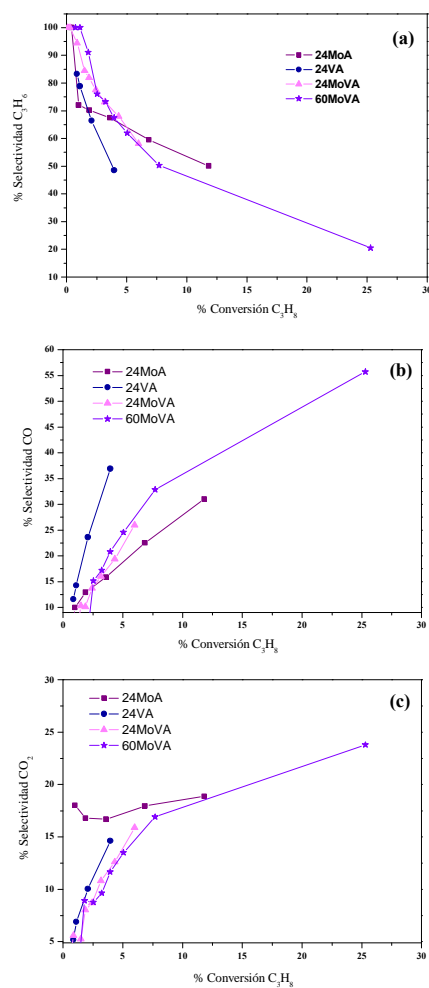


**Figura 4.8.** Rendimiento hacia propileno frente a la temperatura para los catalizadores 24MoA, 24VA, 24MoVA y 60MoVA. (Condiciones de reacción: 300 mg catalizador; flujo total 90 ml/min; proporción molar  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{He} = 1:1:8$ )

La Figura 4.9 muestra los perfiles de selectividad frente a conversión de propano para los productos propileno, CO y  $\text{CO}_2$ . En general, la selectividad a propileno disminuye con la conversión, mientras que el monóxido de carbono tiene un perfil complementario. Estas tendencias destacan que el propileno es un producto primario y el monóxido de carbono es secundario. Las tendencias de selectividad de  $\text{CO}_2$  cambian notablemente entre el catalizador 24MoA y las formulaciones que incorporan vanadio. El  $\text{CO}_2$  parece producto primario en el

catalizador 24MoA, mientras que su selectividad tiende a cero para conversión cero en las formulaciones que incorporan vanadio.

Se observa que los catalizadores con un solo metal soportado, 24MoA y 24VA, presentan las selectividades hacia propileno más bajas. La coexistencia de Mo y V en los catalizadores mixtos mejora la selectividad a propileno. El catalizador 60MoVA presenta la selectividad más alta a conversiones bajas aunque luego su selectividad converge con la de 24MoVA, siendo además el catalizador menos activo. El catalizador 24MoVA presenta una selectividad más alta que 24MoA y 24VA y además, es más activo que 60MoVA. El catalizador 60MoVA muestra tendencias de selectividad similares al 24MoVA, aunque es menos activo. Ello apunta a que ambos catalizadores poseen el mismo tipo de centro activo, pero la exposición de centros activos es menor al aumentar el contenido de la fase soportada. De los catalizadores con un elemento soportado, la menor selectividad de 24VA se debe a la formación de CO; mientras que la menor selectividad de 24MoA se debe a la formación de CO<sub>2</sub>.

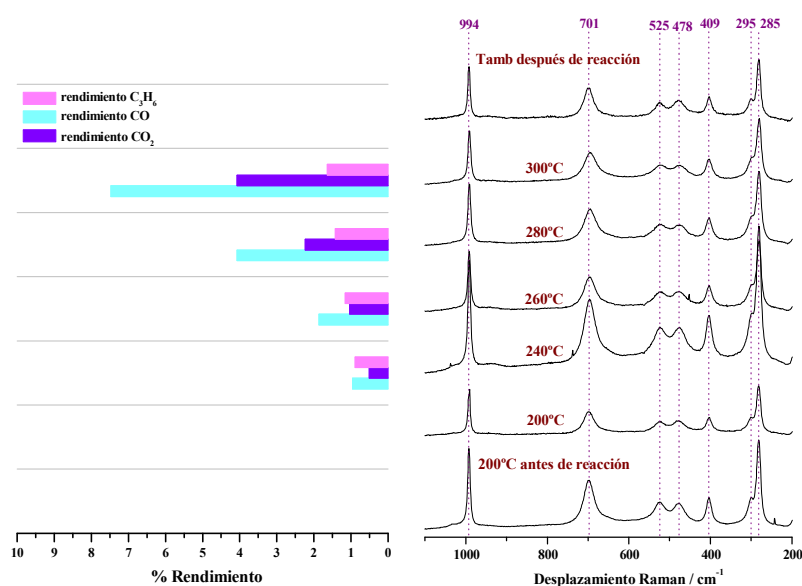


**Figura 4.9.** Selectividad hacia (a) propileno, (b) CO y (c)  $\text{CO}_2$  de los catalizadores 24MoA, 24VA, 24MoVA y 60MoVA, frente a la conversión de propano. (Condiciones de reacción: 300 mg catalizador; flujo total 90 ml/min; proporción molar  $\text{C}_3\text{H}_8\text{:O}_2\text{:He} = 1\text{:}1\text{:}8$ )

### **Espectroscopia Raman-GC Operando**

Es interesante determinar el verdadero estado de las fases de Mo y V durante la reacción de ODH de propano y para ello se llevaron a cabo experimentos Raman-GC Operando con los catalizadores 24VA y 24MoVA; se eligió estudiar el catalizador mixto 24MoVA ya que es el catalizador mixto que presenta mayor rendimiento hacia propileno. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 4.10 y 4.11. En el lado derecho se muestran los espectros Raman, adquiridos a la temperatura indicada durante la operación catalítica. En el lado izquierdo se observan los correspondientes datos de actividad (valores de rendimiento) obtenidos simultáneamente a los espectros Raman.

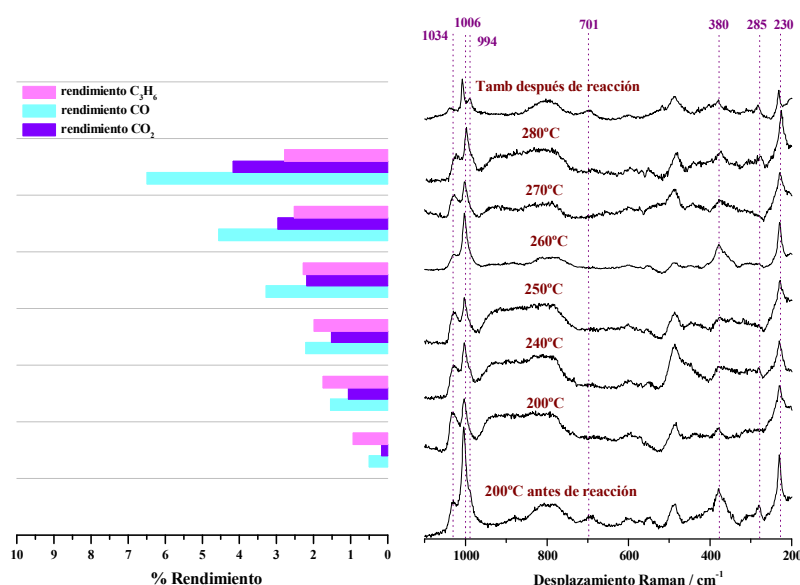
Se observa en la Figura 4.10 que el catalizador 24VA presenta únicamente las bandas correspondientes a la fase cristalina  $V_2O_5$  que no cambian a lo largo del experimento. Es decir, no se observan cambios estructurales en ningún momento.



**Figura 4.10.** Estudio Raman-GC Operando del catalizador 24VA. El panel izquierdo muestra los rendimientos a los diferentes productos. Los datos de actividad se corresponden con los espectros del panel derecho, donde se indican las condiciones de reacción. (Condiciones de reacción: 200 mg catalizador; flujo total 60 ml/min; proporción molar  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{He} = 1:1:8$ )

No ocurre lo mismo en el caso del catalizador mixto 24MoVA. En la Figura 4.11 se puede apreciar que antes de reacción, en condiciones deshidratadas, el catalizador 24MoVA presenta las bandas correspondientes a las fases mixtas:  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (1034, 1006 y 385  $\text{cm}^{-1}$ ) y Fase-I (760, 230  $\text{cm}^{-1}$ ) y también unas bandas débiles correspondientes a  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristalino (994, 701, 285  $\text{cm}^{-1}$ ). Los espectros Raman muestran que en cuanto el sistema empieza a dar una conversión, a 200°C (alrededor de 1.6%), las intensidades relativas de las bandas a 1030 y 950-800  $\text{cm}^{-1}$  aumentan respecto de la banda a 1006  $\text{cm}^{-1}$  a la vez que desaparecen

las bandas a 994, 701 y 285  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a cristales de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Y esto se mantiene a todas las temperaturas de reacción.



**Figura 4.11.** Estudio Raman-GC Operando del catalizador 24MoVA. El panel izquierdo muestra los rendimientos a los diferentes productos. Los datos de actividad se corresponden con los espectros del panel derecho, donde se indican las condiciones de reacción. (Condiciones de reacción: 200 mg catalizador; flujo total 60 ml/min; proporción molar  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{He} = 1:1:8$ )

Teniendo en cuenta que la banda a 1030  $\text{cm}^{-1}$  y la banda ancha a 900-800  $\text{cm}^{-1}$  corresponden respectivamente al enlace terminal  $\text{V}=\text{O}$  de óxidos aislados superficiales y a enlaces  $\text{V}-\text{O}-\text{V}/\text{V}-\text{O}-\text{Al}$  de especies poliméricas de óxidos superficiales, todo parece indicar que cuando hay reacción, los óxidos cristalinos de  $\text{V}_2\text{O}_5$  se re-dispersan para dar especies superficiales de óxido de vanadio ( $\text{VO}_x$ ). La relación de intensidad de las bandas de las especies mixtas  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  y Fase-

I no varía en ningún momento de la reacción. Después de reacción, vuelven a disminuir las intensidades de las bandas de las especies superficiales de  $VO_x$  respecto de las bandas de  $Al_2(MoO_4)_3$  y Fase-I y reaparecen las bandas correspondientes a  $V_2O_5$ .

#### *4.2.2 Discusión*

El análisis de los resultados obtenidos permite estudiar la influencia que tiene en la estructura y la actividad catalítica, la naturaleza del óxido metálico soportado, así como el efecto del contenido total de óxidos soportados, permitiendo un mejor entendimiento de la relación existente entre la estructura y la actividad catalítica.

##### **4.2.2.1 Identificación de fases**

El uso combinado de la caracterización por espectroscopia Raman y difracción de rayos-X permite identificar en detalle las fases presentes en estos catalizadores de alta y estos resultados se pueden corroborar por los espectros Raman. La Tabla 4.7 presenta las fases observadas por DRX y espectroscopia Raman en la serie de referencia y en los catalizadores.



**Tabla 4.7.** Comparación de las fases detectadas por DRX y por Raman, de las muestras másicas B-MoVAI-24 y B-MoVAI-48, y de los catalizadores 24MoA, 24VA, 24MoVA y 60MoVA.

Catalizador	DRX	Raman
B-MoVAI-24	AlVMoO <sub>7</sub> (no observado)	Fase-I Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
B-MoVAI-48	AlVMoO <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fase-I Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
24MoA	MoO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
24VA	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24MoVA	AlVMoO <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (no observado) (no observado)	Fase-I Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (trazas) MoO <sub>3</sub> (trazas)
60MoVA	AlVMoO <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> débil	Fase-I Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> débil

La intensidad relativa de los picos de difracción de rayos X permite una estimación de la presencia de fases más directa que a partir de la de las bandas Raman, ya que estas dependen de la sección Raman de cada fase. Sin embargo, esta técnica complementa a la caracterización por DRX ya que es sensible a partículas cristalinas con tamaño inferior a 4nm y a fases amorfas. De esta manera, es posible observar dominios de Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> en la muestra másica MoVAI-24 (Figura 4.4(a)) y trazas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y MoO<sub>3</sub> en 24MoVA (Figura 4.6(a)), que son demasiado pequeños para generar un patrón de difracción de Rayos X (Figuras 4.1(a) y 4.3(a) respectivamente).

En los catalizadores mixtos 24MoVA y 60MoVA, se observan interacciones entre las especies de óxidos superficiales. Los resultados de DRX indican la presencia de las fases AlVMoO<sub>7</sub> y Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. En los espectros Raman se observan bandas de Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y las bandas a 760, 230 y 203cm<sup>-1</sup> asociadas a

la Fase-I. Al aumentar la de los óxidos (de 24MoVA a 60MoVA), se observa también la formación de fases segregadas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{MoO}_3$ .

Teniendo en cuenta que la fase mayoritaria de la muestra B-MoVAI-24 según DRX es  $\text{AlVMoO}_7$  (Figura 4.1(a)) y que las únicas bandas Raman desconocidas en el espectro de dicha muestra son las bandas de la Fase-I a 760, 230 y  $203\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.4(a)), se puede deducir que estas tres bandas corresponden a la fase mixta  $\text{AlVMoO}_7$ . Las bandas Raman intensas de la fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , no detectadas por DRX, indican que a) los dominios de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  son inferiores a ca. 4nm y por tanto no se ven por DRX; y b) la sección Raman de  $\text{AlVMoO}_7$  es mucho menor que la de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Esta asignación se puede confirmar con la muestra B-MoVAI-48 (Figura 4.4(b)) donde las bandas Raman de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  aumentan respecto a las de  $\text{AlVMoO}_7$ , en línea con los resultados de DRX. ***Por tanto, se han asignado por primera vez las bandas Raman de la fase  $\text{AlVMoO}_7$  (37).***

La química del sistema óxido de Mo-V-Al es rica y compleja: trabajos realizados por Kurzawa y Dabrowska muestran que este sistema es muy dinámico (30,38,39). En el sistema de tres componentes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{MoO}_3$  cada uno de los cuales es reactivo hacia los otros dos en el estado sólido, las fases pueden reaccionar dependiendo de la proporción molar de la mezcla y esto da lugar a la aparición de varias fases sólidas, tales como  $\text{AlVMoO}_7$ ,  $\text{V}_9\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ ,  $\text{V}_{2-2x}\text{Mo}_x\text{O}_{5-2x}$  y  $\text{AlVO}_4$ . Entre estas fases,  $\text{AlVMoO}_7$  domina en un amplio intervalo de temperaturas y composiciones (38,39). En las condiciones de síntesis empleadas en el presente estudio (temperatura de calcinación de  $550^\circ\text{C}$  durante 5 horas) y para una composición de  $\text{V}:\text{Mo}:\text{Al} = 1:1:1$ , las fases dominantes son  $\text{AlVMoO}_7$ ,  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{V}_9\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ . En el presente caso, donde los óxidos de Mo y V se depositan sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se observa la presencia de  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , pero

no se observa  $V_9Mo_6O_{40}$  ni por DRX ni por Raman. En  $V_9Mo_6O_{40}$ , ni el V ni el Mo se encuentran en su estado más alto de oxidación, y los resultados de XPS (Tabla 4.5) indican que V y Mo se encuentran en sus estados  $V^{5+}$  y  $Mo^{6+}$ , por tanto, esta fase no está presente en el sistema que ocupa el presente trabajo. Hay que hacer notar que al tratar el sistema a 600-700°C, solo están presentes las fases  $AlVMoO_7$  y  $Al_2(MoO_4)_3$ , lo cual es consistente con lo descrito para el sistema másico Mo-V-Al-O (30,38,39).

#### **4.2.2.2 Influencia de la naturaleza del óxido soportado en la estructura y actividad catalítica**

Los resultados de DRX y Raman del apartado anterior muestran que las fases que se forman en el catalizador dependen de la naturaleza del óxido soportado, de manera que en los catalizadores de óxidos simples sólo aparecen los óxidos correspondientes en forma de cristales tridimensionales ( $MoO_3$  para 24MoA y  $V_2O_5$  para 24VA) y en menor cantidad, la combinación de dichos óxidos con el soporte ( $Al_2(MoO_4)_3$  en 24MoA y  $AlV_3O_9$  en 24VA), mientras que en los catalizadores mixtos también se forman fases mixtas Mo-V-O ( $AlVMoO_7$  y  $Al_2(MoO_4)_3$ ). La Tabla 4.8 resume las fases detectadas por las técnicas de caracterización empleadas.

**Tabla 4.8.** Resumen de las fases detectadas en las muestras másicas de referencia, B-MoVAl-24 y B-MoVAl-48, en los catalizadores 24MoA, 24VA, 24MoVA y 60MoVA.

Catalizador	Fases detectadas
B-MoVAl-24	$\text{AlVMoO}_7$ , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (trazas)
B-MoVAl-48	$\text{AlVMoO}_7$ , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
24MoA	$\text{MoO}_3$ , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (trazas)
24VA	$\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{AlV}_3\text{O}_9$ (trazas)
24MoVA	$\text{AlVMoO}_7$ $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{V}_2\text{O}_5$ (trazas), $\text{MoO}_3$ (trazas)
60MoVA	$\text{AlVMoO}_7$ $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{MoO}_3$ (trazas)

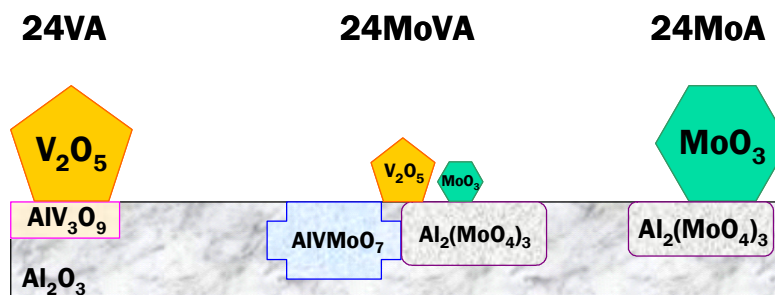
Para los catalizadores soportados, la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) sugiere la formación de agregados de V cuando el contenido de óxido soportado está por encima del límite de dispersión, lo cual se confirma estructuralmente por DRX y espectroscopia Raman. El catalizador 24VA exhibe una relación atómica V/Al alta determinada por XPS (0.44) y su estructura está dominada por la presencia de cristales de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Teniendo el mismo contenido atómico, el 24MoA presenta una relación atómica Mo/Al determinada por XPS más baja (0.21). Por tanto hay mayor visibilidad de Al para XPS en el sistema óxido de molibdeno-alúmina. Esta alta visibilidad de Al no concuerda con el recubrimiento elevado de molibdeno sobre alúmina (más de dos monocapas), ya que el límite de dispersión es más bajo para el molibdeno (aproximadamente 5 átomos frente a 8 átomos para el V por  $\text{nm}^2$ ) (5). Estructuralmente ambos sistemas constan del óxido soporte, el óxido soportado y la fase mixta. Sin embargo los resultados observados en bibliografía indican que la interacción entre la alúmina y

el Mo es muy intensa (31,32), la formación de fases Mo-Al-O es más fácil que la de fase V-Al-O, que requiere unas condiciones más energéticas (28). El molibdeno interactúa fácilmente con la alúmina a temperaturas altas y también a temperaturas más bajas y en presencia de humedad (30). Estas interacciones facilitan la formación de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  en el sistema de óxido de molibdeno soportado en alúmina (31). Se han observado comportamientos parecidos en los elementos del grupo VI cuando se encuentran en otros soportes, por ejemplo óxido de wolframio sobre alúmina ( $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (40) o molibdeno soportado en óxido de circonio ( $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$ ) (41). Trabajos realizados por Lambert et al. demuestran que existe una interacción fuerte de metal-soporte en la etapa de impregnación, durante la cual se disuelven las capas más externas de la superficie seguida por reacción en fase líquida cuando se usan precursores aniónicos tales como molibdatos (35). Estos trabajos muestran que se forma un heteropolianión del tipo Anderson:  $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$  cuando se pone en contacto  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con una solución acuosa de heptamolibdato debido a una disolución parcial del soporte de alúmina y la consecuente coordinación entre los iones  $\text{Al}^{3+}$  disueltos y  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . Esto es consistente con la formación de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . ***Por tanto parece que los sitios de molibdeno promueven la movilidad y la reactividad en estado sólido de los sitios de Al del soporte de alúmina a altos contenidos, lo cual explicaría el descenso de la relación atómica Mo/Al obtenida por XPS.***

El escenario se vuelve especialmente interesante cuando V y Mo están presentes junto con la alúmina a altos recubrimientos. Las relaciones atómicas M/Al para  $M = \text{Mo}$  y V son sorprendentemente bajas en 24MoVA y 60MoVA (Tabla 4.5). Estos valores no concordarían con la presencia de varias monocapas. En catalizadores soportados en alúmina, la mayor parte de los sitios de alúmina permanecen en el propio soporte; por tanto, para el catalizador de óxido de Mo-V soportado en alúmina, la exposición de los sitios de Al frente a los sitios de Mo y

V es menor que la que muestra en los sistemas másicos de Mo-V-Al. Sin embargo, cerca de la interfase, el Mo desencadena la movilidad de los iones de Al, y ambos catalizadores mixtos (24MoVA y 60MoVA) exhiben estructuras parecidas, donde existen las fases  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Los resultados de XPS indican una migración de los sitios de Al a las fases de Mo/V. Los resultados de espectroscopia Raman y de DRX proporcionan la información estructural que corrobora estos resultados de XPS ya que muestran la aparición de fases mixtas que incluyen los sitios de aluminio donde los cationes de V y de Mo poseen su estado de oxidación más elevado. En el catalizador 24MoVA, el sistema está dominado por la fase  $\text{AlVMoO}_7$ , lo cual explica la elevada visibilidad de Al en los análisis de XPS.

La Figura 4.12 resume de una manera esquemática los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización.



**Figura 4.12.** Esquema de las fases formadas en el soporte de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en función de la naturaleza del óxido soportado.

Los resultados de TPSR de metanol muestran que todos los catalizadores poseen esencialmente una actividad rédox, con  $\text{HCHO}$  como el producto principal (Tabla 4.6). El catalizador 24VA produce más  $\text{HCHO}$  que el 24MoA, lo cual está

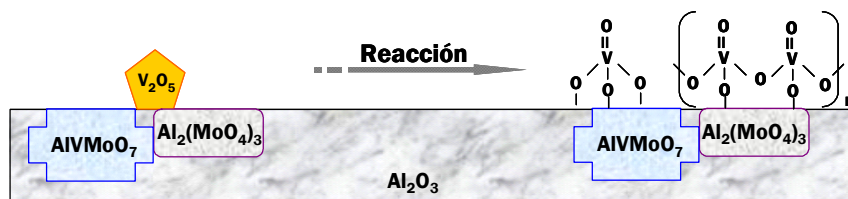
en línea con el dominio de las propiedades redox del óxido de V frente al de Mo. Además, el 24MoA presenta la fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , lo cual podría ser causa de su reactividad menor. Cuando la mitad de los átomos de V se sustituyen por Mo (24MoVA), la producción de HCHO es mayor. La mayor reactividad no solo se observa por la mayor producción de HCHO sino también por la temperatura significativamente más baja a la que empieza la formación del HCHO, siendo de 125 °C para 24MoVA, 149 °C para 24VA y 153 °C para 24MoA. La exposición de V (XPS) es más baja en 24MoVA que en 24VA, por tanto, ***la mayor actividad de 24MoVA debe estar relacionada con la presencia de la fase mixta  $\text{AlVMoO}_7$***  (24), lo cual ha sido confirmado por otros grupos (26). No es posible evaluar la naturaleza exacta de las especies expuestas a los reactivos y tampoco es posible excluir la coexistencia de especies superficiales de los óxidos de Mo y V; la interacción entre estas dos especies en la superficie puede explicar la mayor actividad redox, en línea con algunos resultados obtenidos en otros trabajos con óxidos de Mo y V soportados en alúmina para ODH de propano, donde el Mo promociona la adsorción de los reactivos y por tanto conduce a mayores conversiones (42). El 24MoVA también aumenta la formación de DME y  $\text{CO}_2$ , indicando la presencia de algunos sitios activos ácidos expuestos. Esto probablemente sea debido a los sitios de alúmina (43) y sería consistente con la mayor exposición del Al determinado por XPS.

Los resultados de actividad catalítica en la reacción de ODH de propano indican que los catalizadores de óxidos sencillos se encuentran en los extremos, siendo 24VA el más activo y 24MoA el menos activo, mientras que los catalizadores mixtos, que contienen las fases mixtas, presentan actividades intermedias. Al representar la selectividad a propileno frente a la conversión se observa que los catalizadores simples 24MoA y 24VA presentan menor selectividad, mientras que 24MoVA y 60MoVA, dan lugar a mayores

selectividades, *indicando que la presencia de fases mixtas fomenta la selectividad*. La fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  favorece la selectividad hacia alquenos en la ODH de etano (44), y por tanto, la mejor selectividad a propileno en los catalizadores mixtos puede estar asociada a que los centros de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no están expuestos como tales, sino en fases con Mo y/o V, lo cual reduce la degradación a CO y  $\text{CO}_2$  (Figura 4.9).

Los experimentos de Raman-GC Operando llevados a cabo con los catalizadores 24MoVA y 24VA pueden proporcionar una mejor idea de las especies que intervienen durante la reacción de ODH de propano. El experimento llevado a cabo con el catalizador 24MoVA indica que durante reacción, las especies de  $\text{V}_2\text{O}_5$  se re-dispersan para formar especies superficiales de óxido de V ya que desaparecen las bandas correspondientes a los agregados tridimensionales de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y en su lugar aparecen las bandas de las especies de óxidos superficiales de V. Este resultado destaca la movilidad de las especies de vanadio durante reacción y la necesidad de estudios in-situ. Las bandas correspondientes a las fases mixtas  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  permanecen inalteradas. Por tanto, durante reacción, las fases que se encuentran presentes son especies superficiales de óxidos de vanadio a los que se referirá a partir de ahora como  $\text{VO}_x$ , y las fases mixtas  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . La Figura 4.13. presenta de manera esquemática los cambios estructurales que tienen lugar durante la reacción de ODH de propano.





**Figura 4.13.** Cambios estructurales observados por los espectros Raman en el experimento Raman-GC Operando del catalizador 24MoVA.

El hecho de que las bandas de  $V_2O_5$  no varíen durante la reacción en el caso del experimento Raman-GC Operando llevado a cabo con el catalizador 24VA indica que en este caso no se da re-dispersión o en el caso de darse, se da en mucho menor grado que en el caso de 24MoVA. Conviene recordar que las bandas de especies de óxidos superficiales de V son veinte veces más débiles que las de  $V_2O_5$ . Estudios previos llevados a cabo con ODH de etano confirman que las especies cristalinas de  $V_2O_5$  no son activas en la conversión de etano, pero convierten etileno a  $CO_x$  de manera no selectiva (28). A su vez, ello explicaría la mayor actividad a combustión que presenta 24VA frente a 24MoVA, al poseer el primero una mayor cantidad relativa de  $V_2O_5$ . Sabiendo que la superficie específica de 24MoVA (Tabla 4.2) es menor que la de 24VA y que las especies de Mo son más grandes que las de V, es de extrañar que el  $V_2O_5$  se pueda re-dispersar para formar óxidos superficiales de V anclados al soporte ( $VO_x$ ) en el catalizador 24MoVA y sin embargo esto no ocurra en el catalizador 24VA. Esto se puede explicar si se considera que en 24MoVA, la presencia de las fases mixtas,  $AlVMoO_7$  y  $Al_2(MoO_4)_3$  en el soporte facilitan la dispersión de las especies de óxido de V.

Los resultados obtenidos por los experimentos Raman-GC Operando indican por tanto, que la mayor selectividad obtenida con el catalizador 24MoVA

es debida no sólo a la presencia de las fases mixtas, sino también a la dispersión de cristales de  $V_2O_5$  para dar especies superficiales de óxido de vanadio ( $VO_x$ ).

#### **4.2.2.3 Influencia del contenido total de los óxidos soportados en la estructura y actividad catalítica de los catalizadores mixtos**

Las medidas de DRX y Raman indican que los catalizadores mixtos 24MoVA y 60MoVA presentan las fases mixtas  $AlVMoO_7$  y  $Al_2(MoO_4)_3$ , así como fases segregadas de  $MoO_3$  y  $V_2O_5$ . Sería interesante poder conocer las cantidades relativas de estas fases en los distintos catalizadores mixtos y relacionarlas con los resultados de actividad para entender mejor la influencia que cada fase puede tener el comportamiento catalítico. Para ello, se llevaron a cabo calibraciones Raman donde se normalizaron las intensidades de las bandas representativas de cada fase respecto a las bandas típicas de cristales de  $MoO_3$  (a  $820\text{ cm}^{-1}$ ), de  $V_2O_5$  (a  $700\text{ cm}^{-1}$ ) y respecto a la suma de la intensidad de estas bandas, llamando a estas intensidades normalizadas  $I_{(fase)}/I_{MoO_3}$ ,  $I_{(fase)}/I_{V_2O_5}$ ,  $I_{(fase)}/I_{MoO_3+V_2O_5}$ , respectivamente. Los valores obtenidos se reflejan en la Tabla 4.9. Este tratamiento de datos permite una estimación de las poblaciones relativas de cada una de las fases existentes en cada catalizador, no llegando a proporcionar las cantidades absolutas de cada fase, pero permite evaluar tendencias.

**Tabla 4.9.** Valores de las intensidades de las bandas representativas de cada fase ( $\text{MoO}_3$  ( $820\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $701\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{AlVMoO}_7$  ( $230\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $1006\text{ cm}^{-1}$ )) normalizadas respecto de las intensidades de las fases  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3+\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , para los catalizadores mixtos 24MoVA y 60MoVA.

	Fase	24MoVA	60MoVA
$I(\text{fase})/I\text{MoO}_3$	$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	0.9	0.2
	$\text{AlVMoO}_7$	2.7	0.3
	$\text{MoO}_3$	1	1
	$\text{V}_2\text{O}_5$	0.85	0.34
$I(\text{fase})/I\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	1.02	0.61
	$\text{AlVMoO}_7$	3.14	1
	$\text{MoO}_3$	1.18	2.97
	$\text{V}_2\text{O}_5$	1	1
$I(\text{fase})/(I\text{MoO}_3+I\text{V}_2\text{O}_5)$	$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	0.47	0.15
	$\text{AlVMoO}_7$	1.44	0.25
	$\text{MoO}_3$	0.54	0.75
	$\text{V}_2\text{O}_5$	0.46	0.25
$I\text{AlVMoO}_7/I\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{AlVMoO}_7$	3.09	1.64

La Tabla 4.9 muestra que la relación  $I/I\text{MoO}_3$  de las especies  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  sigue una misma tendencia: en todos los casos se observa un descenso fuerte al aumentar el contenido total de óxidos soportados, de 24MoVA a 60MoVA. Esto es debido a la formación de cristales segregados de  $\text{MoO}_3$ . No ocurre lo mismo en el caso de  $I/I\text{V}_2\text{O}_5$  donde esta relación únicamente desciende en el caso de las fases mixtas  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , pero aumenta en el caso de  $\text{MoO}_3$ . El descenso de estos valores al aumentar el contenido total es debido a la segregación de cristales de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . El hecho de que  $I\text{MoO}_3/I\text{V}_2\text{O}_5$  aumente al pasar de 24MoVA a 60MoVA es indicativo de que a pesar de que al aumentar el contenido se segregan ambas fases cristalinas,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ , la población relativa de  $\text{MoO}_3$  es mayor que la de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en 60MoVA. Por tanto, de estas relaciones se puede deducir que *las diferentes fases mixtas se forman en paralelo*

y a costa de los óxidos sencillos  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Teniendo en cuenta esto último, la relación  $I/(\text{ImoO}_3 + \text{Iv}_2\text{O}_5)$  da una idea de la facilidad con que se forman las fases mixtas frente a los cristales segregados de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Se puede observar que las intensidades de las fases  $\text{AlVMoO}_7$ ,  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  respecto de  $\text{ImoO}_3 + \text{Iv}_2\text{O}_5$  presentan una misma tendencia, disminuyendo con el contenido. La intensidad de la fase  $\text{MoO}_3$  muestra una tendencia opuesta. La formación de las fases mixtas  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  consume Mo y V, evitando la formación de las fases segregadas de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  cuando el contenido es más bajo (en 24MoVA), pero al aumentar el contenido en 60MoVA, las intensidades de las fases  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  respecto de la suma de intensidades de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  caen bruscamente como consecuencia de la segregación importante de estos óxidos, sobre todo de  $\text{MoO}_3$ . Este fenómeno parece asociado al hecho de que a mayor contenido de óxidos soportados, menor es la proporción relativa de interfase con el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En 24MoVA hay suficiente cantidad de Mo y V como para que interactúen dando lugar a una mayor población de las fases mixtas respecto de los óxidos simples segregados, lo que además justifica la mayor población relativa de la fase  $\text{AlVMoO}_7$ . En 60MoVA el contenido de óxidos soportados es muy alto y disminuye mucho la proporción de la interfase con la alúmina; aquí dominan las fases segregadas de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Esto deriva en que para los catalizadores mixtos tratados aquí, **la formación de los óxidos mixtos  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  se favorece a contenidos de óxido que superan el límite de dispersión con una máxima interacción entre Mo-V-Al.**

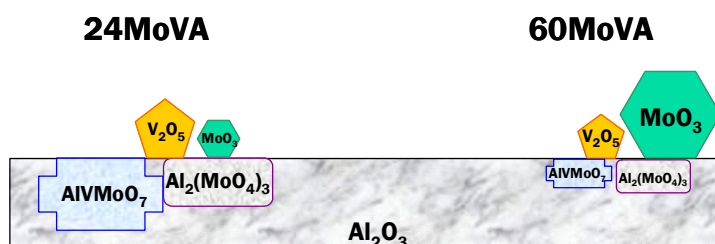
Las normalizaciones llevadas a cabo con las intensidades en los espectros Raman, así como los resultados obtenidos por XRD se corroboran, indicando que el catalizador 24MoVA presenta mayor cantidad relativa de  $\text{AlVMoO}_7$  respecto de

las demás fases, en comparación con el catalizador mixto con mayor contenido total, 60MoVA. Esto también explica que 24MoVA presente una señal alta de Al en los análisis XPS; a medida que aumenta el recubrimiento, en 60MoVA, la interacción Mo-Al parece dominar sobre la interacción ternaria Mo-V-Al (DRX, Figura 4.3(b) y Raman, Figura 4.6 (b)), de manera que disminuye la población de  $\text{AlVMoO}_7$  a favor de la formación de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  y pequeñas cantidades de fases segregadas de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ . El aumento de la población de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Figura 4.3(b)) concuerda con el aumento de la relación atómica de V/Al y el descenso de la relación atómica de Mo/Al determinado por XPS para 60MoVA. Por tanto las estructuras másicas observadas en los sistemas de óxidos de Mo y V soportados sobre alúmina son consistentes con las estructuras descritas para el sistema másico de Mo-V-Al (30,39,40).

Durante los experimentos de TPSR de metanol, se siguieron dos condiciones de reacción en las que variaba la velocidad de calentamiento de los catalizadores una vez que tenían quimisorbido el metanol. Las condiciones de reacción #2 en los experimentos de TPSR de metanol se emplearon para estudiar el efecto del contenido total de Mo+V sobre la alúmina. Comparando los resultados entre las condiciones de reacción #1 y #2 se observan diferencias en el área total, debido a las condiciones experimentales diferentes. Sin embargo, la distribución de productos es esencialmente la misma. Al aumentar el contenido total de Mo+V sobre la alúmina, la actividad total disminuye, lo cual está en línea con la menor dispersión de las fases de óxidos, determinada por XPS así como la mayor presencia de fases segregadas de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ , observado por Raman y DRX. Esto también concuerda con el hecho de que la superficie específica de 60MoVA es casi la mitad que la de 24MoVA (Tabla 4.2). Por tanto, *el número de sitios expuestos no aumenta con el contenido superior a la monocapa, e incluso disminuye*. El 60MoVA presenta un descenso en la relación de la población de la

fase  $\text{AlVMoO}_7$  frente a  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , estando el primero asociado a la mayor actividad y el último a la menor actividad en la reacción de oxidación de metanol. Así, las tendencias que se observan por TPSR de metanol son consistentes con los cambios estructurales.

La Figura 4.14 muestra un esquema de las estructuras que se encuentran presentes en el soporte de alúmina a diferentes contenidos.



**Figura 4.14.** Esquema de las fases formadas en el soporte de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en función de la total de los óxidos de Mo y V soportados.

Los resultados de ODH de propano muestran que 24MoVA es más activo que 60MoVA y que por tanto la actividad disminuye con el contenido de óxidos soportados. Por el experimento Raman-GC Operando se ve que el  $\text{V}_2\text{O}_5$  se re-dispersa durante reacción en 24MoVA, sin embargo a contenidos tan altos como 60 átomos/ $\text{nm}^2$  de soporte, aunque ocurra una re-dispersión para formar especies de  $\text{VO}_x$ , la población relativa de estas es mucho menor respecto de las especies tridimensionales en la superficie. Además, 24MoVA presenta una mayor cantidad relativa de  $\text{V}_2\text{O}_5$  respecto de 60MoVA, permitiendo que estos resulten en una mayor población de especies superficiales de  $\text{VO}_x$  durante reacción. La mayor proporción de fase  $\text{MoO}_3$  y la menor superficie específica de 60MoVA también contribuyen a su menor actividad frente a 24MoVA. El perfil de selectividad a

propileno frente a conversión de propano (Figura 4.9) indica que el catalizador 60MoVA presenta mayor selectividad a propileno a conversiones más bajas, si bien, cuando aumenta la conversión, las selectividades de 24MoVA y 60MoVA convergen. La mayor selectividad de 60MoVA podría ser debido al crecimiento de la población de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , fase que según otros estudios, es más selectiva a conversiones bajas (44) respecto de  $\text{AlVMoO}_7$ .

A la luz de estos resultados se puede concluir que contenidos intermedios de los óxidos mixtos de Mo-V conducen a la formación de la fase mixta  $\text{AlVMoO}_7$  como fase principal, lo cual a su vez está relacionado con la mayor actividad en la oxidación de metanol quimisorbido a formaldehído y con la mayor selectividad (junto con  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) a propileno en la reacción de ODH de propano.

Para entender mejor la distribución de las fases formadas al mezclar óxidos soportados de Mo y de V e intentar comprender el papel que tiene cada fase en el comportamiento catalítico durante la ODH de propano, se prepararon y estudiaron catalizadores con diferentes proporciones de óxidos de Mo y V manteniendo un contenido total de óxidos soportados constante. Estos estudios se muestran en el apartado que viene a continuación.

### **4.3 Estudio de catalizadores mixtos Mo-V con proporción Mo:V variable y contenido total de óxidos soportados constante = 24 átomos/nm<sup>2</sup> de soporte**

Se estudiaron los catalizadores mixtos 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A en los que se varía la proporción atómica Mo:V de óxidos soportados, manteniéndose constante el contenido total de óxidos soportados, de 24 átomos/nm<sup>2</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se eligió este contenido total ya que en el apartado anterior se vio que este es el contenido óptimo para obtener las fases mixtas que aportan la mayor selectividad a propileno presentando la mínima cantidad de óxidos simples segregados.

Los catalizadores de óxidos simples de alto contenido de óxidos soportados, 24MoA y 24VA y el catalizador 24MoVA ya han sido descritos en el apartado de Resultados 4.2.1, pero aquí se vuelven a presentar con fines comparativos con este grupo nuevo de catalizadores mixtos.

#### **4.3.1 Resultados**

##### **4.3.1.1 Caracterización de catalizadores**

En los siguientes apartados se muestran los resultados de caracterización estructural obtenidos utilizando las siguientes técnicas de caracterización: medida de superficie específica BET, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).



#### 4.3.1.1.1 Superficie Específica BET

La Tabla 4.10 muestra las áreas BET de los catalizadores estudiados en este apartado así como el área del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  empleado en su preparación. Hay una pérdida notable de área tras la adición de la fase soportada. En los sistemas sencillos, el área de 24MoA es sensiblemente inferior a la de 24VA. En la serie 24MoVA, el área BET aumenta conforme disminuye la relación atómica Mo:V. EL intervalo de áreas BET de la serie 24MoVA está prácticamente acotado por los valores que poseen los sistemas más sencillos, 24MoA y 24VA.

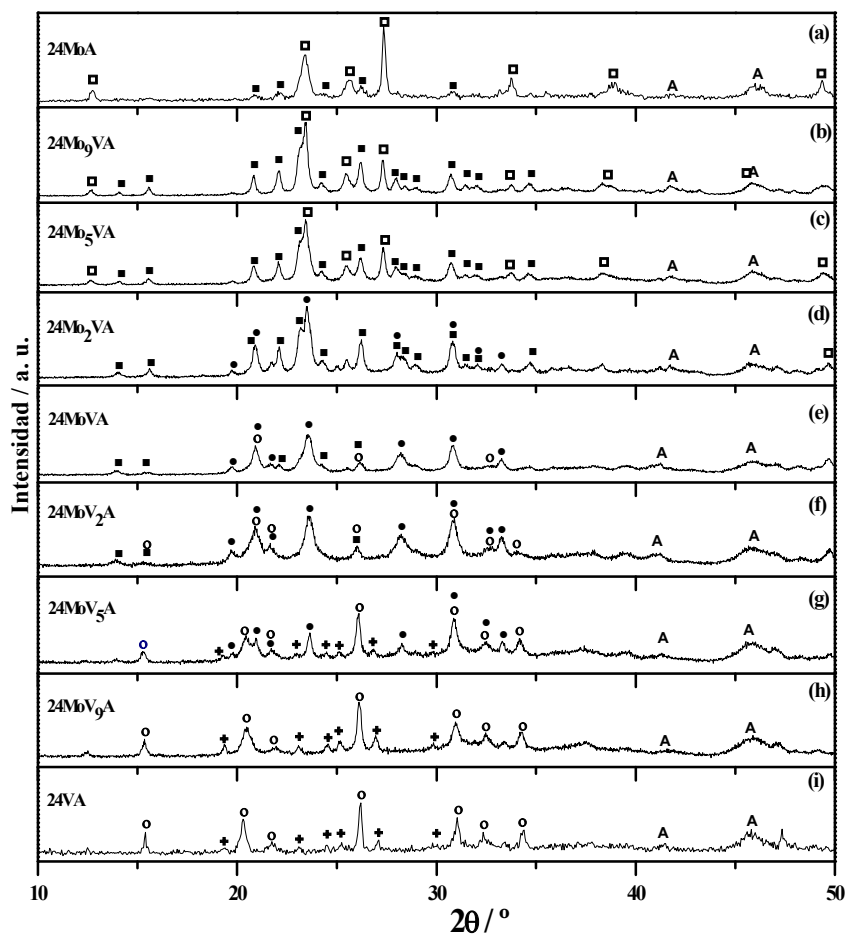
**Tabla 4.10.** Áreas superficiales BET de los catalizadores 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.

Serie	Grupo	Catalizador	Área específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Densidad superficial (Mo + V) (átomos/nm <sup>2</sup> )
Soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	164	0 + 0
MoVA	Catalizadores de óxidos simples	24MoA	63	24 + 0
		24VA	85	0 + 24
		24Mo <sub>9</sub> VA	61	21.6 + 2.4
	Catalizadores mixtos Mo-V Contenido total = constante Mo:V = variable	24Mo <sub>5</sub> VA	58	20 + 4
		24Mo <sub>2</sub> VA	57	16 + 8
		24MoVA	67	12 + 12
		24MoV <sub>2</sub> A	68	8 + 16
		24MoV <sub>5</sub> A	78	4 + 20
		24MoV <sub>9</sub> A	83	2.4 + 21.6

#### **4.3.1.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)**

La Figura 4.15 muestra los difractogramas de la serie de catalizadores 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA. Se observa que los difractogramas cambian progresivamente según evoluciona la relación atómica Mo:V desde cero a infinito. El catalizador 24MoA presenta esencialmente  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> y, en menor medida, Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; y 24VA presenta esencialmente V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y, en menor medida, AlV<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

Los catalizadores 24Mo<sub>9</sub>VA y 24Mo<sub>5</sub>VA (Figuras 4.15(b) y (c)) presentan difractogramas prácticamente idénticos y en ellos se aprecia que los picos más intensos corresponden a los picos de difracción de Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (JCPDS file # 23-764) y con menor intensidad se presentan picos de MoO<sub>3</sub> (JCPDS file # 35-609) que parece presentarse como fase secundaria. El catalizador 24Mo<sub>2</sub>VA (Figura 4.15(d)) presenta los picos más intensos correspondientes a las fases mixtas AlVMoO<sub>7</sub> (JCPDS file # 46-687) y Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Los catalizadores 24MoVA y 24MoV<sub>2</sub>A (Figuras 4.15(e) y (f)) presentan difractogramas muy parecidos y en ambos la fase mayoritaria es AlVMoO<sub>7</sub> y con menor intensidad se observan los picos correspondientes a Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> que se presenta como fase secundaria; también se observan trazas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS file # 77-2418). El catalizador 24MoV<sub>5</sub>A (Figura 4.15(g)) muestra picos de difracción más intensos característicos de AlVMoO<sub>7</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. El V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se presenta como fase mayoritaria en el difractograma del catalizador 24MoV<sub>9</sub>A (Figura 4.15(h)) y AlV<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (JCPDS file # 49-694) se presenta como fase secundaria. La Tabla 4.11 resume las fases detectadas por DRX.



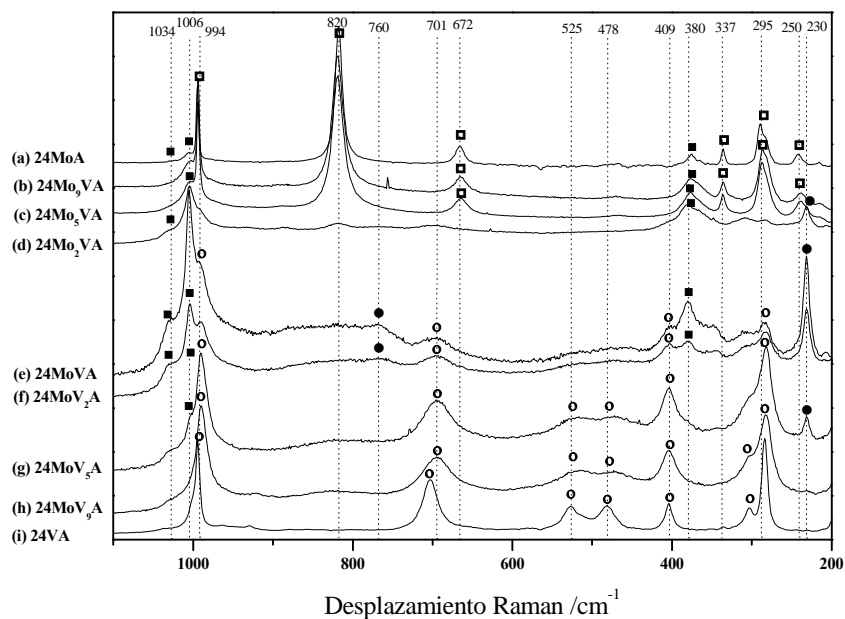
**Figura 4.15.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA. Identificación de fases: (□)  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, JCPDS file # 35-609; (■) Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, JCPDS file # 23-764; (○) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, JCPDS file # 77-2418; (●) AlVMoO<sub>7</sub>, JCPDS file # 46-687; (+) AlV<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, JCPDS file # 49-694; (A) soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 4.11.** Fases cristalinas detectadas por DRX de los catalizadores 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.

Catalizador	Fase mayoritaria	Fase secundaria	Fase minoritaria
24MoA	MoO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Mo <sub>8</sub> O <sub>23</sub>
24Mo <sub>9</sub> VA	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	-
24Mo <sub>5</sub> VA	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	-
24Mo <sub>2</sub> VA	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	-
24MoVA	AlVMoO <sub>7</sub>	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24MoV <sub>2</sub> A	AlVMoO <sub>7</sub>	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24MoV <sub>5</sub> A	AlVMoO <sub>7</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
24MoV <sub>9</sub> A	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-
24VA	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-

#### **4.3.1.1.3 Espectroscopia Raman**

Los espectros Raman de los catalizadores 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA se muestran en la Figura 4.16. Conforme cambia la relación atómica Mo:V, se observa un cambio progresivo de los espectros de los catalizadores.



**Figura 4.16.** Espectros Raman de los catalizadores 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA. Identificación de fases: (□)  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>; (■) Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; (○) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (●) AlVMoO<sub>7</sub>; (A) soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En los extremos, domina el espectro de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente, si bien, en las muestras más ricas en Mo, los catalizadores 24Mo<sub>9</sub>VA y 24Mo<sub>5</sub>VA (Figuras 4.16(b) y 4.16(c)) presentan, además de las bandas típicas de MoO<sub>3</sub> (995, 820, 672, 383, 337, 290 y 250 cm<sup>-1</sup>), unas bandas a 1034, 1006 y 380 cm<sup>-1</sup> que corresponden a Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. El catalizador 24Mo<sub>2</sub>VA (Figura 4.16(d)) también presenta bandas a 1034, 1006 y 380 cm<sup>-1</sup> que indican la presencia de Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y además presenta una banda débil y ancha a 820 cm<sup>-1</sup> indicativa de una fase incipiente de pequeños agregados o “clusters” de MoO<sub>3</sub>. El catalizador 24MoVA (Figura 4.16(e)) muestra bandas Raman a 1034, 1006 y 380 cm<sup>-1</sup> características de

$Al_2(MoO_4)_3$  así como bandas débiles a 994, 701 y 285  $cm^{-1}$  que indican la presencia de pequeñas cantidades de cristales de  $V_2O_5$ . Pero además, se ven unas bandas débiles a 760 y 230  $cm^{-1}$  que se han asignado a la fase  $AlVMoO_7$  (4.2.2.1.). El catalizador 24MoV<sub>2</sub>A (Figura 4.16(f)) muestra bandas a 1034, 1006 y 380  $cm^{-1}$  correspondientes a  $Al_2(MoO_4)_3$ , bandas débiles a 760 y 230  $cm^{-1}$  típicas de  $AlVMoO_7$  y bandas débiles a 989, 700, 470, 400, 300, 284  $cm^{-1}$  correspondientes a cristales de  $V_2O_5$ . El catalizador 24MoV<sub>5</sub>A (Figura 4.16(g)) muestra las bandas de  $V_2O_5$  (994, 701, 525, 478, 409, 295, 285 y 192  $cm^{-1}$ ) y bandas débiles a 1004 y 380  $cm^{-1}$  correspondientes a la fase  $Al_2(MoO_4)_3$  así como una banda débil a 230  $cm^{-1}$  que corresponde a la fase  $AlVMoO_7$ . En concordancia con los difractogramas de rayos X, los catalizadores 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A y 24MoV<sub>5</sub>A exhiben bandas Raman de la fase  $AlVMoO_7$ . El catalizador 24MoV<sub>9</sub>A (Figura 4.16(h)) presenta las bandas correspondientes a cristales de  $V_2O_5$  (994, 701, 525, 478, 409, 295, 285, 195  $cm^{-1}$ ). La Tabla 4.12 resume estos resultados obtenidos por espectroscopia Raman.

**Tabla 4.12.** Fases detectadas por Raman de los catalizadores 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.

Catalizador	Fases identificadas
24MoA	MoO <sub>3</sub> , $Al_2(MoO_4)_3$
24Mo <sub>9</sub> VA	$Al_2(MoO_4)_3$ , MoO <sub>3</sub>
24Mo <sub>5</sub> VA	$Al_2(MoO_4)_3$ , MoO <sub>3</sub>
24Mo <sub>2</sub> VA	$AlVMoO_7$ , $Al_2(MoO_4)_3$ , $V_2O_5$ , MoO <sub>3</sub> (incipiente)
24MoVA	$AlVMoO_7$ , $Al_2(MoO_4)_3$ , $V_2O_5$
24MoV <sub>2</sub> A	$AlVMoO_7$ , $Al_2(MoO_4)_3$ , $V_2O_5$
24MoV <sub>5</sub> A	$V_2O_5$ , $Al_2(MoO_4)_3$ , $AlVMoO_7$
24MoV <sub>9</sub> A	$V_2O_5$
24VA	$V_2O_5$

#### **4.3.1.1.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

Los resultados obtenidos por XPS se muestran en la Tabla 4.13, que resume las energías de enlace de los picos principales de Al 2p, Mo 3d<sub>5/2</sub> y V 2p<sub>1/2</sub>. El pico de Mo 3d<sub>5/2</sub> está centrado a 232.6 eV, característico de iones Mo<sup>6+</sup> en entorno de oxígenos. Los picos de V 2p<sub>3/2</sub> están centrados a 516.3 y 517.5 eV, típico de especies de V<sup>4+</sup> y V<sup>5+</sup> respectivamente, rodeados por especies de oxígeno. La coexistencia de Mo y V en la superficie no tiene un efecto claro sobre los valores de las energías de ligadura.

Al comparar las relaciones atómicas M/Al (M=Mo,V) frente al número de átomos de V se observa que la tendencia que siguen es que Mo/Al disminuye y V/Al aumenta, en línea con los valores máscicos. La relación Mo:V cerca de la superficie es muy cercana a la másica. Además, el valor de V/Al en 24VA es aproximadamente el doble del valor de 24MoA, y se observa que dentro de la serie, la presencia de Mo hace que este cociente disminuya, incluso en el catalizador 24MoV<sub>9</sub>A que es el catalizador mixto con menor proporción de Mo:V. Es decir, una pequeña cantidad de Mo ya disminuye el valor del cociente (Mo+V)/Al medido por XPS, si bien el valor de este cociente no varía mucho con la proporción de Mo:V. Ello debe estar asociado a la migración de Al inducida por Mo en presencia de V.

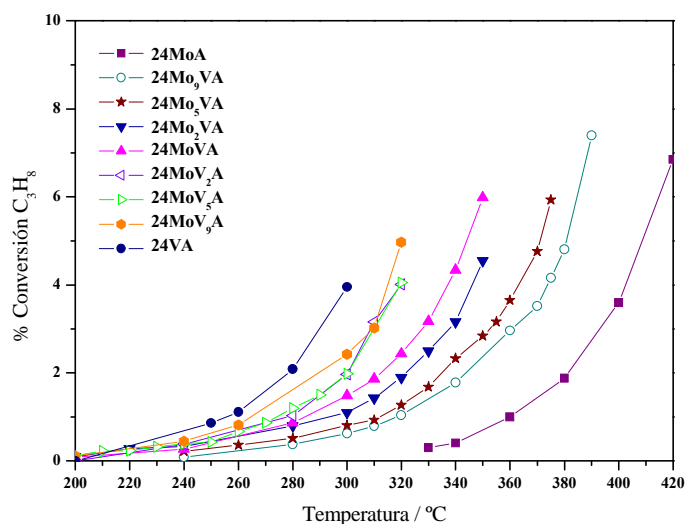
**Tabla 4.13.** Energías de enlace (eV) de Al2p, Mo3d<sub>5/2</sub>, V2p<sub>3/2</sub> y relaciones atómicas superficiales y máscaras teóricas de los catalizadores 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.

Catalizador	Al2p	Mo3d <sub>5/2</sub>	V 2p <sub>3/2</sub>	Mo/Al	V/Al	Mo+V/Al	Mo/V	Mo/V teórica
24MoA	74.5	232.6		0.207	-	0.21	-	-
24Mo <sub>9</sub> VA	74.5	232.8	516.3 (18) 517.5 (82)	0.203	0.024	0.23	8.458	9
24Mo <sub>5</sub> VA	74.5	232.7	516.4 (28) 517.6 (72)	0.191	0.038	0.23	5.026	5
24Mo <sub>2</sub> VA	74.5	232.7	516.2 (39) 517.4 (61)	0.493	0.195	0.70	2.528	2
24MoVA	74.4	232.6	517.3	0.165	0.123	0.29	1.341	1
24MoV <sub>2</sub> A	74.4	232.7	516.3 (25) 517.4 (75)	0.1	0.157	0.26	0.637	0.5
24MoV <sub>5</sub> A	74.5	232.7	516.2 (29) 517.6 (71)	0.055	0.203	0.26	0.271	0.2
24MoV <sub>9</sub> A	74.4	232.8	516.2 (26) 517.4 (74)	0.049	0.245	0.29	0.2	0.1
24VA	74.6	-	517.2	-	0.439	0.44	-	-



### 4.3.1.2 Medidas de actividad catalítica en ODH de propano

Se llevaron a cabo medidas de actividad para la reacción de ODH de propano utilizando una alimentación de gases  $C_3H_8/O_2/He$  con una proporción molar de 1/1/8. La Figura 4.17 muestra la conversión de propano frente a la temperatura de reacción para los catalizadores 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.



**Figura 4.17.** Conversión de propano frente a la temperatura para los catalizadores 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA. (Condiciones de reacción: 300 mg catalizador; flujo total 90 ml/min; proporción molar  $C_3H_8:O_2:He = 1:1:8$ )

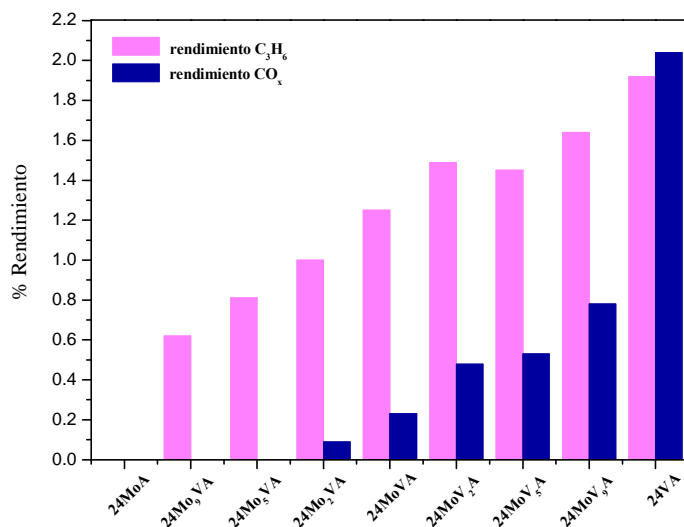
Se observa que los catalizadores de óxidos simples, 24MoA y 24VA definen las cotas extremas de actividad. Los catalizadores mixtos presentan actividades intermedias. Por otro lado, los catalizadores con exceso de vanadio,

24MoV<sub>9</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A y 24MoV<sub>2</sub>A presentan una actividad parecida entre sí y mayor que la del resto de catalizadores mixtos. La actividad crece con el contenido de vanadio en la serie.

Los valores de conversión y selectividad en ODH de propano a 300 °C se muestran en la Tabla 4.14. Los productos obtenidos son propileno, CO y CO<sub>2</sub>. Se observa que la proporción Mo:V tiene un efecto marcado en la distribución de productos. La selectividad a propileno aumenta con el contenido de Mo, mientras la selectividad a CO y CO<sub>2</sub> aumenta con el contenido de V. Estas tendencias se reflejan más claramente al representar los rendimientos a los diferentes productos para cada catalizador (Figura 4.18). Según su comportamiento, los catalizadores se pueden dividir en dos grupos, los catalizadores mixtos con exceso de Mo que dan un rendimiento relativo a propileno muy superior al rendimiento de las especies CO<sub>x</sub>, y los catalizadores con exceso de V que presentan un rendimiento relativo a CO<sub>x</sub> mayor y cercano al rendimiento a propileno.

**Tabla 4.14.** Valores de conversión y selectividad a 300 °C para los catalizadores 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.

Catalizador	% Conversión (a 300 °C)	% Selectividad (a 300 °C)		
		CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
24MoA	0	0	0	0
24Mo <sub>9</sub> VA	0.62	0	0	100
24Mo <sub>5</sub> VA	0.81	0	0	100
24Mo <sub>2</sub> VA	1.10	6.7	2.1	91.2
24MoVA	1.49	10.3	5.2	84.4
24MoV <sub>2</sub> A	1.97	20.2	3.9	75.9
24MoV <sub>5</sub> A	1.98	22.3	4.4	73.3
24MoV <sub>9</sub> A	2.42	23.3	9.0	67.7
24VA	3.95	36.9	14.6	48.5



**Figura 4.18.** Rendimientos a propileno y  $CO_x$  a 300 °C para los catalizadores 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA. (Condiciones de reacción: 300 mg catalizador; flujo total 90 ml/min; proporción molar  $C_3H_8:O_2:He = 1:1:8$ )

### 4.3.2 Discusión

#### 4.3.2.1 Identificación de fases

La Tabla 4.15 resume las fases detectadas por DRX y espectroscopia Raman. Los resultados de caracterización obtenidos por ambos métodos son consistentes en general. Únicamente en el caso del catalizador 24Mo<sub>2</sub>VA se

distinguen bandas débiles Raman correspondientes a cristales de  $V_2O_5$ , que no se observa por DRX, esto indica que estos son nanocristales (ca.  $< 4$  nm) que no llegan a generar patrón de difracción. Los catalizadores que presentan la fase  $AlV_3O_9$  presentan únicamente bandas Raman correspondientes a  $V_2O_5$  y no presentan ninguna otra banda que se pueda asociar a dicha fase, por lo que parece que esta fase  $AlV_3O_9$  no es activa en espectroscopia Raman.

**Tabla 4.15.** Comparación de las fases detectadas por DRX y Raman para los catalizadores 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>3</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.

Catalizador	DRX	Raman
24VA	$V_2O_5$ , $AlV_3O_9$	$V_2O_5$
24MoV <sub>9</sub> A	$V_2O_5$ , $AlV_3O_9$	$V_2O_5$
24MoV <sub>5</sub> A	$AlVMoO_7$ , $V_2O_5$ , $Al_2(MoO_4)_3$	$V_2O_5$ , $Al_2(MoO_4)_3$ , $AlVMoO_7$
24MoV <sub>2</sub> A	$AlVMoO_7$ , $Al_2(MoO_4)_3$ , $V_2O_5$	$AlVMoO_7$ , $Al_2(MoO_4)_3$ , $V_2O_5$
24MoVA	$AlVMoO_7$ , $Al_2(MoO_4)_3$ , $V_2O_5$	$AlVMoO_7$ , $Al_2(MoO_4)_3$ , $V_2O_5$
24Mo <sub>2</sub> VA	$AlVMoO_7$ , $Al_2(MoO_4)_3$	$AlVMoO_7$ , $Al_2(MoO_4)_3$ , $V_2O_5$ , $MoO_3$ (incipiente)
24Mo <sub>5</sub> VA	$Al_2(MoO_4)_3$ , $MoO_3$	$Al_2(MoO_4)_3$ , $MoO_3$
24Mo <sub>9</sub> VA	$Al_2(MoO_4)_3$ , $MoO_3$	$Al_2(MoO_4)_3$ , $MoO_3$
24MoA	$MoO_3$ , $Al_2(MoO_4)_3$	$MoO_3$ , $Al_2(MoO_4)_3$

#### **4.3.2.2 Influencia de la proporción Mo:V de óxidos soportados en la estructura y distribución de fases**

La Tabla 4.16 muestra las fases detectadas por medio de las técnicas de caracterización empleadas y muestra que las fases mixtas que se forman son las

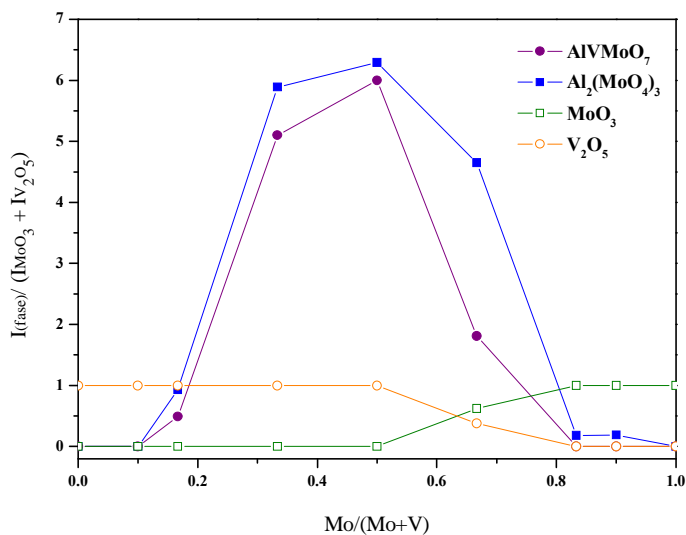
mismas que en el apartado 4.2, si bien su distribución varía en función de la proporción Mo:V.

**Tabla 4.16.** Resumen de las fases detectadas por combinación de las técnicas de caracterización DRX y Raman.

Catalizador	Fases identificadas
24MoA	MoO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
24Mo <sub>9</sub> VA	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub>
24Mo <sub>5</sub> VA	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub>
24Mo <sub>2</sub> VA	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> (incipiente)
24MoVA	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24MoV <sub>2</sub> A	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> (incipiente)
24MoV <sub>5</sub> A	AlVMoO <sub>7</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
24MoV <sub>9</sub> A	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
24VA	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub>

Para obtener una idea de la influencia que la proporción Mo:V puede tener en las poblaciones relativas de cada una de las fases, se llevó a cabo una normalización de las intensidades de las bandas de las fases mixtas respecto de la suma de las intensidades de las bandas representativas de las fases segregadas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y MoO<sub>3</sub> (701 y 820 cm<sup>-1</sup>, respectivamente), al igual que se hizo en el apartado 4.2.2.3. Los valores obtenidos se reflejan en la Figura 4.19, donde se representa el valor de las intensidades relativas de cada fase respecto de la suma de las intensidades de las fases segregadas MoO<sub>3</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> frente a la relación atómica Mo/(Mo+V). La fase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> domina a relaciones Mo/(Mo+V) bajas, mientras la fase MoO<sub>3</sub> domina en el otro extremo del intervalo de relaciones Mo/(Mo+V). Si las fases puras dominan en los extremos de las composiciones, son las fases mixtas Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y AlVMoO<sub>7</sub> las que dominan en composiciones intermedias. Las poblaciones relativas de Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y AlVMoO<sub>7</sub> pasan por un máximo conforme aumenta la relación Mo/(Mo+V), obteniéndose valores más altos cuando las proporciones Mo:V son más cercanas a la unidad (Mo/(Mo+V) ~

0.5). El máximo se da poco antes del cruce de las curvas de población relativa de  $V_2O_5$  y  $MoO_3$ , cuando la curva de  $V_2O_5$  presenta su valor más alto, coincidiendo con la ausencia de cristales de  $MoO_3$  segregados, en el catalizador 24MoVA.

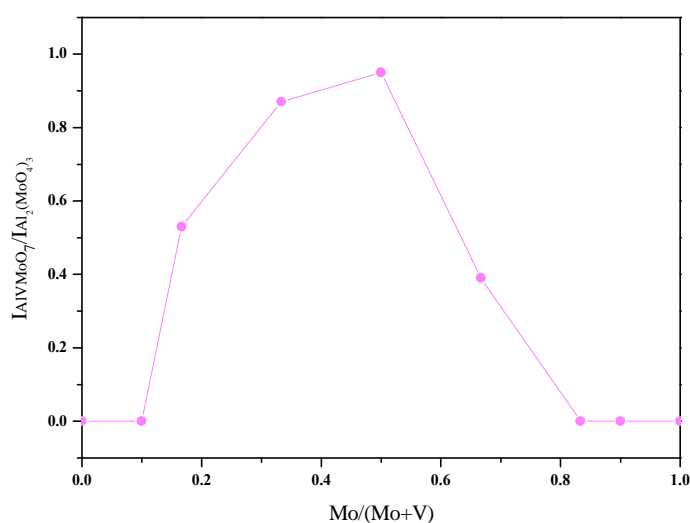


**Figura 4.19.** Intensidades relativas de cada fase,  $AlVMoO_7$ ,  $Al_2(MoO_4)_3$ ,  $MoO_3$  y  $V_2O_5$  respecto de la suma de las intensidades de las fases segregadas  $MoO_3+V_2O_5$  frente a la relación atómica  $Mo/(Mo+V)$ .

Por tanto, cuando hay un exceso significativo de un metal con respecto del otro, se tiende a formar el óxido segregado de ese metal que se encuentra en exceso. Sin embargo cuando las proporciones Mo:V se acercan a la unidad, la tendencia es a la mayor formación de las fases mixtas  $AlVMoO_7$  y  $Al_2(MoO_4)_3$ .

Los resultados de DRX y espectroscopia Raman junto con las estimaciones de poblaciones relativas llevadas a cabo con las intensidades de las bandas Raman, permiten apreciar la influencia que tiene la proporción Mo:V en la estructura. En los catalizadores simples, 24MoA y 24VA, las fases que se forman son  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  y la combinación de estos metales con el soporte alúmina,  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{AlV}_3\text{O}_9$ , respectivamente. Al aumentar la proporción Mo:V,  $\text{AlV}_3\text{O}_9$  rápidamente deja de formarse; para la fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , su presencia permanece al disminuir la proporción de Mo:V, incluso cuando hay exceso de V (por ejemplo en 24MoV<sub>2</sub>A). Parece que la presencia del V hace que el exceso de Mo forme preferentemente  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  antes que  $\text{MoO}_3$ , lo cual se observa al pasar de 24MoA a 24Mo<sub>9</sub>VA y 24Mo<sub>5</sub>VA, donde la fase mayoritaria pasa de  $\text{MoO}_3$  a ser  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (DRX), hecho que también se puede observar en la variación de las relación atómica Mo/Al observada por XPS, la cual disminuye al pasar de 24MoA a 24Mo<sub>9</sub>VA y 24Mo<sub>5</sub>VA, indicando una mayor exposición de los sitios de Al. El hecho de que la fase aluminato se forme fácilmente en el caso del Mo no se observa en el caso de  $\text{AlV}_3\text{O}_9$  al pasar de 24VA a 24MoV<sub>9</sub>A, es decir,  $\text{AlV}_3\text{O}_9$  permanece como fase minoritaria en ambos catalizadores y su población no se ve afectada por la presencia de Mo; sin embargo la relación V/Al vista por XPS disminuye. Esta tendencia significa que la presencia de Mo influye en la composición en la superficie del catalizador. Parece que la fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  ve parcialmente fomentada su formación en presencia de vanadio. Esto está en línea con la rica química descrita por Kurzawa y colaboradores (30) para el sistema Mo-V-Al-O. *Siempre que aparece la fase mixta  $\text{AlVMoO}_7$ , está acompañada de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , es decir, su población varía en paralelo, por lo que debe haber una competencia entre la formación de ambas fases y posiblemente ambas fases están estrechamente ligadas.*

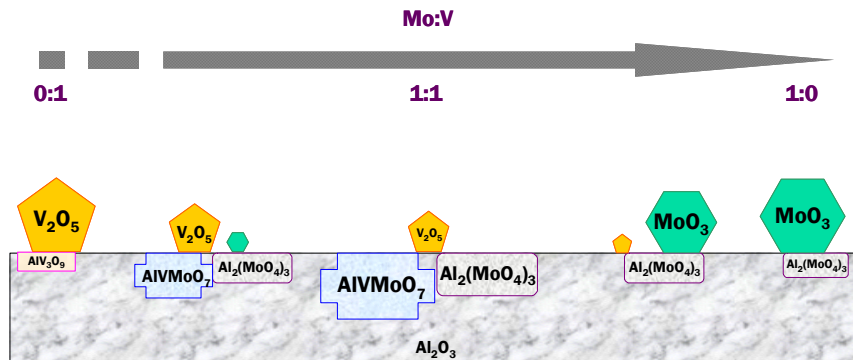
Para profundizar en las interacciones entre  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{AlVMoO}_7$ , se sigue su población relativa en función del cociente  $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{V})$  (Figura 4.20). Se observa una curva con forma de campana, indicando que cuando coexisten ambas fases, la proporción de  $\text{AlVMoO}_7$  respecto de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  presenta sus valores más altos cuando las proporciones  $\text{Mo}:\text{V}$  son más parecidas entre sí ( $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{V}) \sim 0.5$ ). **La fase mixta  $\text{AlVMoO}_7$  se forma y cobra importancia respecto de la fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  en las proporciones  $\text{Mo}:\text{V}$  intermedias**, como se puede apreciar en las curvas de normalización de las intensidades Raman (Figuras 4.19 y 4.20).



**Figura 4.20.** Intensidad relativa de la banda de la fase  $\text{AlVMoO}_7$  respecto de la intensidad de la banda de la fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  frente a la relación atómica  $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{V})$ .



El hecho de que siempre que se forma  $\text{AlVMoO}_7$ , exista también  $\text{V}_2\text{O}_5$  indica que en la formación de las fases mixtas, la fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  gana en la competencia pues todo el Mo se consume en formar la fase de molibdato y luego  $\text{AlVMoO}_7$  quedando siempre algo de V que no puede reaccionar con el Mo y forma cristales segregados de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , incluso cuando la relación atómica Mo:V es 1:1. La Figura 4.21 resume de una manera esquemática los cambios en la distribución de las fases obtenidas al variar la proporción Mo:V.

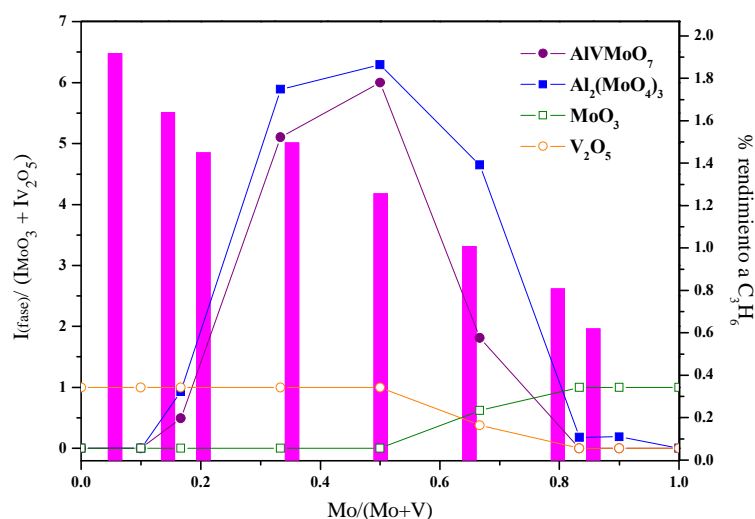


**Figura 4.21.** Esquema de las fases formadas en el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en función de la proporción Mo:V de los óxidos soportados.

#### 4.3.2.3 Relación estructura-actividad catalítica

En el apartado anterior ya se ha visto que la proporción Mo:V influye en la estructura del catalizador y en la distribución de las fases que se forman. Los resultados de actividad catalítica en la reacción de ODH de propano muestran que la actividad de los catalizadores también depende directamente de la relación Mo:V y por tanto, de la distribución de las fases formadas.

La curva de conversión de propano versus temperatura (Figura 4.17) muestra que los catalizadores con exceso de vanadio, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A presentan una actividad muy parecida entre sí y son más activos que el resto de catalizadores mixtos. Se observa que la distribución de fases no es la misma en estos catalizadores con exceso de vanadio (Figura 4.19). El catalizador 24MoV<sub>9</sub>A presenta V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como fase mayoritaria (DRX), mientras que 24MoV<sub>5</sub>A y 24MoV<sub>2</sub>A presentan las mismas fases pero con distinta distribución, tal como indica la Figura 4.19, donde se puede apreciar que las intensidades relativas de AlVMoO<sub>7</sub> y Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> respecto de las intensidades de las fases segregadas (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en este caso) varían de un catalizador a otro. La Figura 4.22 combina los resultados de rendimiento a propileno a 300 °C con la distribución relativa de fases en cada catalizador para ilustrar mejor esta tendencia.



**Figura 4.22.** Combinación de resultados de rendimiento a propileno y de distribución relativa de fases frente a la relación atómica Mo/(Mo+V).

El experimento Raman-GC Operando del apartado 4.2 había mostrado que durante reacción la fase de  $V_2O_5$  se re-dispersa para dar especies superficiales de óxido de vanadio en el caso de 24MoVA, sin embargo también se vio que, a pesar de que la presencia de cristales de  $V_2O_5$  suele rebajar la actividad, en este caso 24VA (que sólo presenta  $V_2O_5$  durante reacción) sigue siendo más activo que los catalizadores mixtos, indicando que estos no presentan suficiente cantidad de  $VO_x$  para alcanzar la misma actividad que presenta 24VA durante reacción. Los resultados de XPS muestran que la relación V/Al va disminuyendo en estos catalizadores a medida que aumenta la proporción Mo:V, es decir, la dispersión de V en la superficie disminuye al añadir Mo. Esto debe favorecer la aparición de óxidos superficiales  $VO_x$  aislados y poliméricos durante reacción, tal como se ha podido comprobar al comparar los experimentos Raman-GC Operando, donde las especies de óxidos superficiales de V aparecen durante reacción en el catalizador 24MoVA pero no en el catalizador 24VA. Por tanto, el hecho de que estos catalizadores con exceso de V presenten la misma actividad (a pesar de presentar diferentes poblaciones relativas de  $V_2O_5$ ) implica que aparte de la fase  $VO_x$  que se forma durante reacción, las otras fases,  $AlVMoO_7$  y  $Al_2(MoO_4)_3$ , deben ser las que contribuyen en la actividad de los catalizadores, permitiendo que los catalizadores con menor proporción de V mantengan la misma actividad que los catalizadores con mayor proporción. Las fases  $MoO_3$  y  $Al_2(MoO_4)_3$  poseen poca actividad, por tanto,  $AlVMoO_7$  debe ser la fase que está colaborando a la alta actividad de estos catalizadores, que está en línea con la mayor actividad redox que presenta en los resultados de TPSR de MeOH (apartado 4.2.1.1.5). En el resto de los catalizadores, 24MoVA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA y 24Mo<sub>9</sub>VA, la actividad disminuye gradualmente hasta acercarse a la de 24MoA. Esta disminución parece estar directamente relacionada con el descenso de las cantidades relativas de las fases mixtas  $AlVMoO_7$  y  $Al_2(MoO_4)_3$ , y el aumento de la fase segregada  $MoO_3$ . Los catalizadores 24Mo<sub>5</sub>VA y 24Mo<sub>9</sub>VA presentan estructuras muy parecidas y su actividad también es parecida. Ambas son más activas que 24MoA y teniendo en

cuenta que se diferencian de este último en que la fase mayoritaria que presentan es de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (DRX), se puede decir que esta fase de molibdato es la causante de su mayor actividad, probablemente por la movilidad que induce en las especies presentes. Los catalizadores 24Mo<sub>2</sub>VA y 24MoVA presentan además las fases:  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ , las cuales deben ser las que les confieren mayor actividad. Los datos de XPS indican que la relación Mo/Al va disminuyendo gradualmente al pasar de 24MoA a 24Mo<sub>9</sub>VA y 24Mo<sub>5</sub>VA, presentando las tres las fases  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; este descenso se explica por una mayor exposición de los sitios de Al, indicativo de que en la superficie va aumentando la relación de la fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  respecto de  $\text{MoO}_3$ . ***Por tanto parece que la actividad está relacionada con la distribución de fases presentes, de manera que cuanto más  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{AlVMoO}_7$  estén presentes, más activo es el catalizador, y por lo contrario, cuanto más  $\text{MoO}_3$  se presenta, menos activo se vuelve el catalizador. La fase  $\text{V}_2\text{O}_5$  proporciona especies superficiales dispersas de óxido de V durante la reacción en presencia de fases Mo-V-Al-O.***

En la Figura 4.18 se observa que los catalizadores con exceso de vanadio, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A y 24MoV<sub>9</sub>A presentan rendimientos a propileno muy parecidos entre sí. La única fase en común que tienen estos tres catalizadores es  $\text{V}_2\text{O}_5$ .  $\text{V}_2\text{O}_5$  no es una fase muy selectiva a la formación de alquenos en ODH de alcanos, pero el estudio Raman-GC Operando muestra que la fase de  $\text{V}_2\text{O}_5$  es una reserva de especies dispersas de óxidos de vanadio superficiales que se forman durante la reacción.

Es importante resaltar que hay una diferencia importante entre la selectividad del catalizador 24MoA y 24Mo<sub>9</sub>VA (Tabla 4.14), siendo mayor la de este último, y por tanto parece que el aumento de selectividad se debe a la presencia de la fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , en línea con otros estudios llevados a cabo en

ODH de etano (44) previsiblemente por la eliminación de sitios expuestos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , asociados a procesos no selectivos. Esto explicaría que el catalizador 24MoVA y los catalizadores con exceso de molibdeno, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA y 24Mo<sub>9</sub>VA presenten selectividades parecidas entre sí y superiores a la de los demás catalizadores, puesto que contienen la fase molibdato. Esta fase también se encuentra presente, aunque en menor proporción, en los catalizadores con exceso de V y por tanto explicaría también la mayor selectividad de estos respecto del catalizador 24VA

Los catalizadores mixtos estudiados en este apartado tienen un contenido total de óxidos sobre alúmina constante, pero la proporción Mo:V afecta notablemente a la distribución de fases, actividad y selectividad. Las fases que co-existen influyen en la actividad del catalizador en la reacción de ODH de propano de manera que el catalizador que reúne las mejores propiedades es el catalizador 24MoVA, es decir el catalizador con proporción Mo:V = 1:1. 24MoVA es el catalizador más activo de los catalizadores más selectivos (catalizadores con exceso de Mo). Este catalizador también es el que presenta mayor proporción de fases mixtas  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  frente a fases puras,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Parece que la proporción óptima de Mo:V debe ser aquella que de lugar a la formación de la menor proporción de fases puras  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  y mayor proporción de fases mixtas ( $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ). La fase  $\text{AlVMoO}_7$  colabora en la obtención de mayor rendimiento a propileno, mientras que la fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  ayuda a la obtención de mayores selectividades a propileno, minimizando la formación de productos de combustión. En general, la presencia de varias fases permite mayor movilidad de las especies, lo cual debe resultar en mayor actividad.

## **4.4. Conclusiones**

---

\* Al mezclar los óxidos de Mo y V soportados en alúmina, los sitios de Mo promocionan la reactividad en estado sólido de los sitios de Al del soporte alúmina a altos contenidos de óxidos soportados, facilitando su migración a la fase soportada y reaccionando con las especies de Mo y V y formando AlVMoO<sub>7</sub> y Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

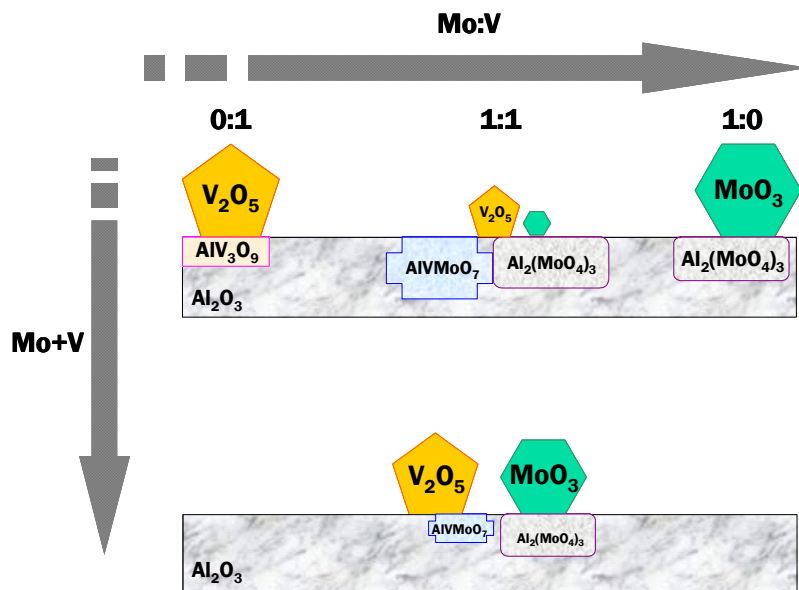
\* La fases mixtas (AlVMoO<sub>7</sub> y Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) están estrechamente ligadas y se forman a costa de los óxidos MoO<sub>3</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, viéndose favorecidas a contenidos de óxidos soportados que superen el límite de dispersión y a relaciones atómicas Mo/V cercanas a la unidad, con una máxima interacción entre Mo-V-Al.

\* Tanto al aumentar el contenido total de óxidos soportados, como a proporciones Mo/V extremas, aumenta la formación de fases puras (MoO<sub>3</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sobre el soporte y disminuye el número de sitios expuestos.

\* Se han asignado por primera vez en esta Tesis las bandas Raman de AlVMoO<sub>7</sub>, a 760, 230 y 203 cm<sup>-1</sup>, y presentan una sección Raman baja.

\* El óxido de Mo-V soportado en alúmina presenta esencialmente propiedades estructurales parecidas al sistema másico de óxido de Al-V-Mo.

La Figura 4.23 muestra de una manera esquemática las especies que se forman sobre el soporte de alúmina, en función del contenido total de óxidos y de la proporción Mo:V según las técnicas de caracterización empleadas.



**Figura 4.23.** Esquema de las especies que se forman sobre el soporte de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en función de la total Mo+V y de la proporción Mo:V

\* El sistema de óxido de Mo-V soportado en alúmina presenta esencialmente propiedades redox que parecen asociadas a la presencia de la fase  $\text{AlVMoO}_7$ , tal como muestra los perfiles de TPSR de metanol.

\* La fase  $\text{V}_2\text{O}_5$  proporciona especies superficiales dispersas de óxido de vanadio ( $\text{VO}_x$ ) durante la reacción en presencia de fases Mo-V-Al-O.

\* La actividad en ODH de propano está relacionada con la distribución de fases, de manera que a mayores poblaciones relativas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{AlVMoO}_7$ , más

activo es el catalizador, y por lo contrario,  $MoO_3$  se presenta asociado a los catalizadores menos activos.

\* La fase  $AlVMoO_7$  parece asociada a la obtención de mayor rendimiento a propileno, mientras que la fase  $Al_2(MoO_4)_3$  parece asociada a una mejora de selectividad por eliminación de centros ácidos  $Al_2O_3$ .

\* El catalizador óptimo que recoge las mejores propiedades de rendimiento y selectividad hacia propileno es aquél que presenta proporciones intermedias Mo:V que dan lugar a la formación de la menor proporción de fases puras  $MoO_3$  y  $V_2O_5$  y donde se maximizan las fases mixtas  $AlVMoO_7$  y  $Al_2(MoO_4)_3$ .



---

**Bibliografía**

---

1. H. Kung, *adv. Catal.* 40 (1994) 1.
2. E. A. Mamedov, V. Cortes Corberan, *Appl. Catal.* 127 (1995) 1.
3. S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 413.
4. T. Balsko, J. M. Lopez Nieto, *Appl. Catal. A* 157 (1997) 117.
5. I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A* 157 (1997) 67.
6. L. E. Cadus, M. F. Gomez, M. C. Abello, *Catal. Lett.* 43 (1997) 229.
7. A. Khodakov, J. Yang, S. Su, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* 177 (1998) 343.
8. A. Khodakov, B. Olthof, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 181 (1999) 205.
9. K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* 189 (2000) 421.
10. K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 186 (1999) 325.
11. K. Chen, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 646.
12. E. V. Kondratenco, M. Baerns, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 133.
13. K. Chen, S. Xie, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 198 (2001) 232.
14. M. D. Argyle, K. Chen, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* 208 (2002) 139.
15. K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 209 (2002) 35.
16. T. Blasco, J. M. Lopez Nieto, *Appl. Catal. A* 157 (1997) 117; P. Botella, J. M. Lopez Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Marquez, *J. Catal.* 209 (2002) 445; P. Botella, J. M. Lopez Nieto, A. Dejoz, M. I. Vazquez, A. Martinez-Arias, *Catal. Today* 78 (2003) 507.
17. H. H. Kung, *Adv. Catal.* 40 (1994) 1.
18. D. Linke, D. Wolf, M. Baerns, S. Zeiß, U. Dingerdissen, L. Mleczko, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 39; D. Linke, D. Wolf, M. Baerns, O. Timpoe, R. Schögl, S. Zeyß, U. Dingerdissen, *J. Catal.* 205 (2002) 16.
19. E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young, P. H. Kasai, *J. Catal.* 52 (1978) 116.

20. H. Jiang, W. Lu, H. Wan, J. Mol. Catal. A, 208 (2004) 213.
21. K. Oshihara, T. Hisano, W. Ueda, Top. Catal. 15 (2001) 153.
22. I. E. Wachs, Catal. Today, 27 (1996) 437.
23. M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, G. Deo, I. E. Wachs, J. Chem. Soc. Faraday Transactions, 92(17) (Sep 7 1996) 3259.
24. M. A. Bañares, S. J. Khatib, Catal. Tod. 96 (2004) 251.
25. B. Solsona, A. Dejoz, T. Garcia, P. Concepción, J. M. Lopez Nieto, M. I. Vazquez, M. T. Navarro, Catal. Tod. 117 (2006) 228.
26. H. Dai, A. T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 221 (2004) 491; S. Yang, E. Iglesia, A. T. Bell, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 8987.
27. L. J. Burcham, L. E. Briand, I. E. Wachs, Langmuir 17 (2001) 6164.
28. M. V. Martinez Huerta, G. Deo, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, in preparation.
- 29.
30. M. Kurzawa, G. Dabrowska, Solid State Ionics, 101-103 (1997) 1189
31. Le Bihan L, Blanchard P, Fournier M, Grimblot J, Payen E. J.Chem. Soc., Faraday Trans. 94 (1998) 937
32. Rocchiccioli-Delfcheff C, Amirouche M, Che M, Tatibouët JM, Fournier M. J. Catal. 125 (1990) 2892
33. I. E. Wachs, G. Deo. B. M. Weckhuysen, A. Andreini, M. A. Vuurman, M. de Boer, M. D. Amiridis, J. Catal. 161 (1996) 211.
34. G. Plazanet, E. Payen, J. Lynch, B. Rebours, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 7013.
35. X. Carrier, J. F. Lambert, M. Che, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 10137.
36. D. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Lilenberg, in "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", Perkin-Elmer, Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1978.
37. S. J. Khatib, R. Guil-Lopez, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, Catal. Today 118 (2006) 353.
38. M. Kurzawa, G. Dabrowska, J. Thermal Anal. Calorim., 60 (2000) 183.

39. M. Kurzawa, G. Dabrowska, Solid State Ionics 101-103 (1997) 1189.
40. S.S. Chan, I.E. Wachs, L. L. Murrell, N. C. Dispenziere, J. Catal. 92 (1985) 1.
41. S. Damyanova, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, Chem. Mater. 12 (2000) 501.
42. B. Mitra, I. E. Wachs, G. Deo, J. Catal. 240 (2) (2006) 151.
43. G. G. Cortéz, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, Catal. Today 78 (2003) 219.
44. A. Christodoulakis, E. Heracleous, A. A. Lemonidou, S. Boghosian, J. Catal. 242 (2006) 16.



---

## RESUMEN

---

En este capítulo se estudió el efecto de diferentes aditivos en catalizadores de óxido de molibdeno con contenido de óxidos soportados inferiores al límite de dispersión, de modo que no se formaran fases mixtas Mo-aditivo. En un primer estudio (apartado 5.2) se investigó la influencia de la adición de óxido de vanadio como aditivo. Se prepararon catalizadores de bajos contenidos de óxidos simples de molibdeno (2MoA y 4MoA) y vanadio (4VA), así como un catalizador mixto Mo-V (6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A) y se caracterizaron y estudiaron en la reacción de ODH de propano. Se observó que en el catalizador mixto, por debajo del contenido de monocapa, no existe interacción estructural ni sinergia entre los óxidos de Mo y V soportados, sino que cada óxido contribuye de modo independiente a la actividad en ODH de propano. Se observó una mejora en la selectividad hacia propileno, la cual se atribuye a la menor exposición de los sitios ácidos de la alúmina, los cuales se encuentran recubiertos por especies de óxido de molibdeno.

Se realizó un segundo estudio (apartado 5.3) en la que se realizó un barrido de diferentes aditivos pertenecientes a distintos grupos de la tabla periódica, los cuales se incorporaron al catalizador de molibdeno con el máximo contenido en óxido de molibdeno sin llegar a formarse agregados de MoO<sub>3</sub>: 4MoA. Se probaron los aditivos: Co, Cr, Fe, Na, Ni, P, W (grupo 5Mo<sub>4</sub>aditivo<sub>1</sub>A) y se observó que estos aditivos influyen en la actividad catalítica en ODH de propano; los aditivos que mejoran la actividad total, disminuyen la selectividad hacia propileno y viceversa. Estos aditivos se pueden dividir en cuatro grupos según su comportamiento: i) los aditivos ácidos (W, P) no afectan a la estructura del óxido de Mo y contribuyen a la actividad debido a su acidez; ii) los aditivos

alcalinos (Na) modifican la estructura electrónica de las especies de óxido de Mo, pero no varían su grado de dispersión y las distorsiones que causan disminuyen la actividad total de los sitios activos y aumentan su selectividad a propileno; iii) el aditivo Cr se coordina estructuralmente con las especies de óxido de Mo y disminuye tanto la actividad como la selectividad hacia propileno; iv) los aditivos Fe, Co, Ni no varían la estructura de las especies de óxido de Mo pero sí influyen en el soporte alúmina y esto a su vez afecta el comportamiento catalítico en ODH de propano, en concreto Fe y Ni son los aditivos que proporcionan las mejores relaciones de rendimiento-selectividad a propileno.

---

## **5.1. Introducción**

---

En el capítulo anterior se comprobó que en catalizadores soportados de alta carga donde existen agregados tridimensionales de los óxidos metálicos, en el caso de los óxidos simples, el catalizador de Mo presenta mayor selectividad que el de V en la reacción de ODH de propano. En general se sabe que los catalizadores soportados de óxido de molibdeno presentan la mayor actividad específica cuando la carga total es cercana a la carga nominal de una monocapa de polimolibdato (1). Sería interesante por tanto, aprovechar esta buena propiedad de alta selectividad hacia propileno que muestran los catalizadores de óxido de molibdeno en ODH de propano e intentar mejorar la actividad total para obtener mayores rendimientos hacia propileno cuando la carga total está por debajo de la monocapa. Por tanto, en este capítulo se intentará estudiar la influencia de otros aditivos en la actividad del Mo sin llegar a formar una fase mixta.

Para ello, se emplea el método de síntesis de humedad incipiente para preparar catalizadores soportados de óxido de molibdeno con cargas muy cercanas a la carga de monocapa pero sin llegar a superarla. El estudio se divide en dos partes. Por un lado se estudian catalizadores de Mo en que se emplea el óxido de vanadio como aditivo. Dado que el óxido de vanadio es un catalizador muy activo en ODH de propano, se decidió utilizar una cantidad de vanadio que maximizase la actividad total. Para ello se prepararon catalizadores de óxido de Mo, óxido de V y de óxido de Mo-V de cargas inferiores a la monocapa (serie MoVA-I), para comprobar si existe interacción entre estos dos óxidos cuando las cargas están por debajo de la monocapa. En concreto se prepararon catalizadores de óxidos simples con una carga equivalente a media monocapa de cada óxido, Mo y V (2MoA y 4VA), y se compararon estos catalizadores con un catalizador mixto que posee la suma de las cargas equivalentes de los catalizadores de óxidos simples

( $6V_4Mo_2A$ ), permitiendo de este modo comprobar si un óxido influye en otro y cómo.

Por otro lado se estudia un grupo de catalizadores de óxido de Mo a los que se incorpora una cantidad pequeña de otros aditivos (Co, Cr, Fe, Na, Ni, P, W). Por bibliografía se sabe que la carga de monocapa está alrededor de 4.6 átomos de Mo por  $nm^2$  de  $Al_2O_3$  (2), por tanto los catalizadores de este grupo se han preparado con una carga de 4 átomos de Mo y 1 átomo del aditivo por  $nm^2$  de  $Al_2O_3$  de manera que poseen una carga de Mo máxima sin llegar a formar cristales. Este grupo de catalizadores, llamado genéricamente grupo  $5Mo_4aditivo_1A$ , se estudia y se compara con el catalizador  $4MoA$ , el cual contiene la misma carga de óxido de molibdeno, permitiendo así observar la influencia de la incorporación de los aditivos. La Tabla 5.1 muestra los catalizadores estudiados en este capítulo.



Tabla 5.1. Catalizadores de la series Mo-aditivo y MVA-I

Serie	Grupo	Aditivo	Catalizador	Soporte	Carga de Mo y aditivo	
					(Mo + aditivo)	Mo:aditivo
Mo-aditivo	5Mo <sub>4</sub> aditivo <sub>1</sub> A	Co	5 Mo <sub>4</sub> Co <sub>1</sub> A			
		Cr	5 Mo <sub>4</sub> Cr <sub>1</sub> A			
		Fe	5 Mo <sub>4</sub> Fe <sub>1</sub> A			
		Na	55Mo <sub>4</sub> Na <sub>1</sub> A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	4:1
		Ni	5 Mo <sub>4</sub> Ni <sub>1</sub> A			
		P	5 Mo <sub>4</sub> P <sub>1</sub> A			
MoVA-I	Catalizadores de óxidos simples	W	5 Mo <sub>4</sub> W <sub>1</sub> A			
		-	2MoA		2	1:0
		-	4MoA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	1:0
		-	4VA		4	0:1
		V	6V <sub>4</sub> Mo <sub>2</sub> A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	1:2

---

## **5.2. Estudio de la influencia del V como aditivo en catalizadores de Mo con carga baja**

---

Para llevar a cabo este estudio, se emplearon los siguientes catalizadores:

Catalizadores sencillos de baja carga: 2MoA, 4MoA, 4VA.

Catalizador mixto de baja carga: 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A.

### *5.2.1. Resultados*

#### **5.2.1.1. Caracterización**

##### **5.2.1.1.1. Superficie Específica BET**

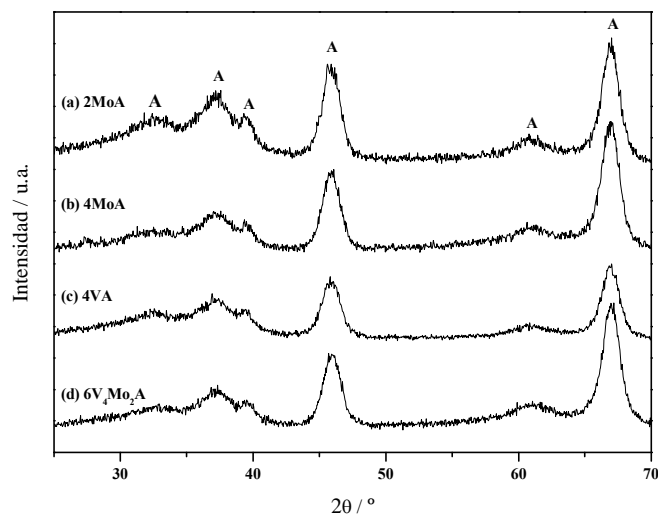
La Tabla 5.2 muestra los valores de superficie específica BET en m<sup>2</sup>/g así como la densidad superficial expresados en n° átomos impregnados en la preparación del catalizador por nm<sup>2</sup> de soporte. La densidad superficial del óxido (átomos/nm<sup>2</sup>) se calculó utilizando la superficie específica BET del óxido soporte. Se observa que la superficie específica disminuye al aumentar la carga. Los catalizadores 4MoA y 4VA presentan una superficie específica muy parecida; sin embargo, el área BET disminuye claramente cuando ambos elementos, V y Mo, están presentes.

Tabla 5.2. Áreas superficiales BET de soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y de los catalizadores 2MoA, 4MoA, 4VA y 5V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A.

Serie	Grupo	Catalizador	Área específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Densidad superficial (átomos/nm <sup>2</sup> )
Soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			203.0	0
		2MoA	161.1	2
		4MoA	142.2	4
Mo VA-I	Catalizadores de óxidos simples	4V A	144.2	4
		6V <sub>4</sub> Mo <sub>2</sub> A	132.7	6

### **5.2.1.1.2. Difracción de rayos X (DRX)**

La Figura 5.1 muestra los difractogramas de los catalizadores de la serie MoVA-1. En todos los catalizadores se aprecian picos anchos de la alúmina soporte.



**Figura 5.1.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores (a) 2MoA, (b) 4MoA, (c) 4VA y (d) 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A.

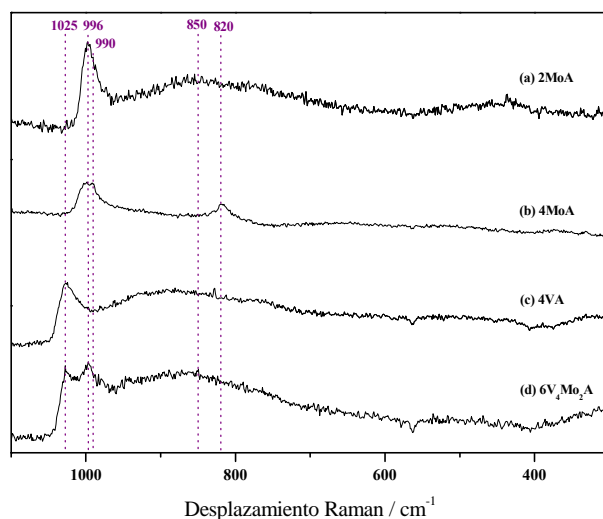
*Catalizadores de óxido de Mo.* Los difractogramas de Rayos X de los catalizadores de óxido de Mo se muestran en la Figura 5.1 (a) y (b) y muestran que 2MoA no genera patrones de difracción, únicamente presentan picos anchos correspondientes a  $Al_2O_3$ , los cuales se indican con la letra 'A'. 4MoA presenta un patrón de difracción débil, característico de  $\alpha$ - $MoO_3$ .

*Catalizador de óxido de V.* La Figura 5.1 (c) muestra el difractograma de rayos X obtenidos para el catalizador de óxido de vanadio, 4VA. Se observa que no genera ningún patrón de difracción, aparte de correspondiente a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A).

*Catalizador mixto de óxidos de Mo-V.* La Figura 5.1 (d) muestra el difractograma de Rayos X del catalizador mixto  $6\text{V}_4\text{Mo}_2\text{A}$ . Este catalizador no muestra presencia de fases cristalinas, tan sólo los picos anchos del soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### **5.2.1.1.3. Espectroscopia Raman**

Los espectros Raman de los catalizadores de la serie MoVA-I en condiciones deshidratadas a  $500^\circ\text{C}$  se muestran en la Figura 5.2.



**Figura 5.2.** Espectros Raman de los catalizadores (a) 2MoA, (b) 4MoA, (c) 4VA y (d)  $6\text{V}_4\text{Mo}_2\text{A}$ .

*Catalizadores de óxido de Mo.* Las Figuras 5.2 (a) y (b) muestran los espectros Raman de los catalizadores 2MoA y 4MoA respectivamente, y presentan una banda Raman alrededor de  $996\text{cm}^{-1}$  y una banda ancha centrada alrededor de  $850\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $996\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de estiramiento Mo=O de las especies superficiales mono-oxo de óxido de molibdeno (3) y la banda ancha a  $850\text{ cm}^{-1}$  es debida al modo de estiramiento de Mo-O-Mo, indicando presencia de especies polimolibdato superficiales. El catalizador 4MoA presenta unas bandas débiles a  $990$  y  $820\text{ cm}^{-1}$  los cuales corresponden a agregados de  $\alpha\text{-MoO}_3$  que coexisten con especies superficiales de óxido de molibdeno. El descenso de la banda a ca.  $850\text{ cm}^{-1}$  sugiere que el reordenamiento de especies de Mo asociado a la formación de cristalitos de  $\alpha\text{-MoO}_3$  resulta que las especies de óxido de Mo que permanecen dispersas posean un grado de dispersión mucho menor. Teniendo en cuenta que la sección Raman de las bandas de  $\alpha\text{-MoO}_3$  es muy alta, la mayoría del molibdeno presente debe estar presente como fase dispersa de óxidos superficiales,  $\text{MoO}_x$ .

*Catalizador de óxido de V.* El espectro Raman del catalizador 4VA (Figura 5.2 (c)) muestran únicamente una banda a  $\sim 1025\text{ cm}^{-1}$  y una banda ancha centrada alrededor de  $800\text{ cm}^{-1}$ ; la primera corresponde al modo de estiramiento del enlace V=O y la segunda al modo de estiramiento de los enlaces V-O-V (3), debidos a la presencia de especies de óxidos superficiales aislados y poliméricos respectivamente.

*Catalizadores mixto de óxidos de Mo-V.* El espectro Raman de este catalizador mixto se muestra en la Figura 5.2 (d). El catalizador  $6\text{V}_4\text{Mo}_2\text{A}$  muestra una banda a  $1025\text{ cm}^{-1}$  y una banda a  $996\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a enlaces terminales V=O y Mo=O de especies de óxidos superficiales  $\text{VO}_x$  y  $\text{MoO}_x$  aislados, lo cual sugiere que no hay una interacción estructural entre las especies

superficiales de óxido de vanadio y de molibdeno. También presenta una banda ancha a  $900\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ , típica de especies poliméricas de  $\text{MoO}_x$  y  $\text{VO}_x$ . La presencia de esta banda es más intensa que en las correspondientes 4VA y 2MoA; lo cual sugiere un aumento notable en el grado de polimerización, coherente con la mayor densidad superficial de fase soportada. La Tabla 5.3 muestra una comparativa de los resultados obtenidos por las dos técnicas de caracterización empleadas: espectroscopia Raman y DRX.

**Tabla 5.3.** Comparación de las fases detectadas en los catalizadores 2MoA, 4MoA, 4VA y  $6\text{V}_4\text{Mo}_2\text{A}$ , por DRX y espectroscopia Raman.

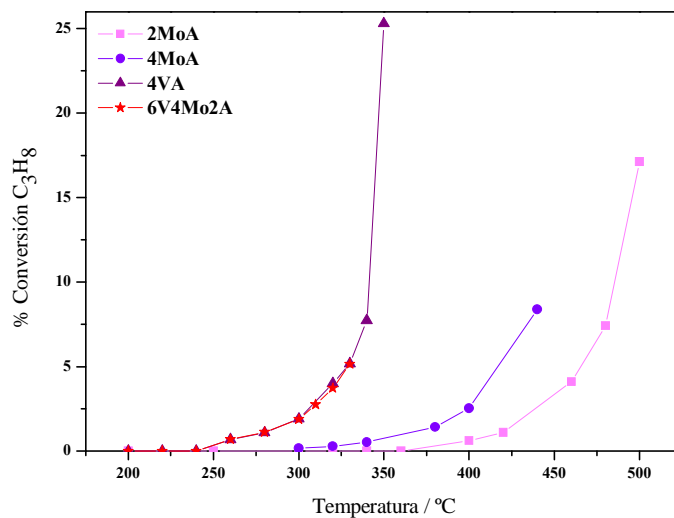
Serie	Catalizador	DRX	Raman
<b>MoVA-I</b>	2MoA-I	No se observan cristales	$\text{MoO}_x$
	4MoA-I	No se observan cristales	$\text{MoO}_x + \text{MoO}_3$ (trazas)
	4VA-I	No se observan cristales	$\text{VO}_x$
	$6\text{V}_4\text{Mo}_2\text{A-I}$	No se observan cristales	$\text{MoO}_x + \text{VO}_x$

### 5.2.1.2. Medidas de actividad catalítica en ODH de propano

Se llevaron a cabo medidas de actividad de los cuatro catalizadores 2MoA, 4MoA, 4VA,  $6\text{V}_4\text{Mo}_2\text{A}$  en la reacción de ODH de propano con una alimentación de gases de  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{He}$  con proporción molar de 1/1/8.

La Figura 5.3 muestra la conversión de propano frente a la temperatura de reacción para estos cuatro catalizadores 2MoA, 4MoA, 4VA y  $6\text{V}_4\text{Mo}_2\text{A}$ . El catalizador 2MoA es el que presenta menor actividad debido no sólo a que por estudios previos se sabe que el óxido de Mo es menos activo que el óxido de V en la oxidación, sino también porque es el que posee menos Mo. Aún poseyendo la misma carga superficial de óxido, el catalizador de vanadio, 4VA es bastante más

activo que el catalizador de molibdeno, 4MoA. El catalizador mixto  $6\text{V}_4\text{Mo}_2\text{A}$  presenta una actividad prácticamente idéntica a la del catalizador de vanadio que posee la misma carga de V, 4VA.

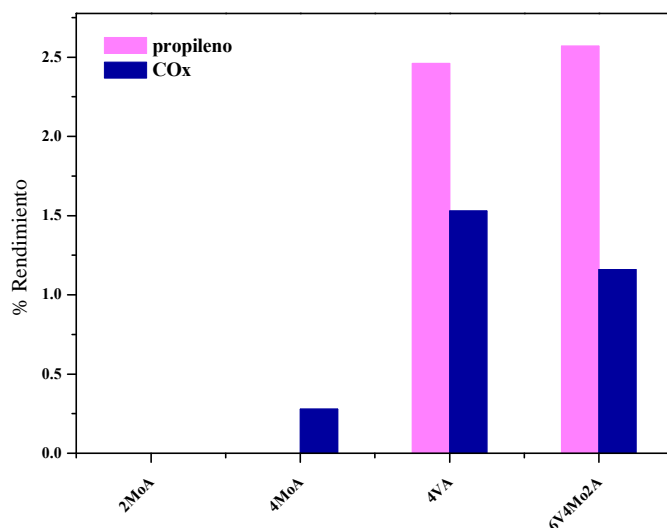


**Figura 5.3.** Conversión de propano frente a la temperatura para los catalizadores 2MoA, 4MoA, 4VA y  $6\text{V}_4\text{Mo}_2\text{A}$ . (Condiciones de reacción: 300 mg catalizador; flujo total 90 ml/min; proporción molar  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{He} = 1:1:8$ )

La Figura 5.4 representa los rendimientos a propileno y  $\text{CO}_x$  de los catalizadores 2MoA, 4MoA, 4VA y  $6\text{V}_4\text{Mo}_2\text{A}$  a 320°C. Se observa que a esta temperatura los catalizadores de molibdeno, 2MoA y 4MoA, no presentan formación de propileno. El catalizador de vanadio, 4VA, sí presenta formación de propileno aunque también presenta un rendimiento hacia  $\text{CO}_x$ . Es interesante destacar que el catalizador mixto  $6\text{V}_4\text{Mo}_2\text{A}$ , que presenta en mismo contenido en



vanadio, presenta un rendimiento mayor hacia propileno y un rendimiento más bajo a  $\text{CO}_x$  en comparación con el catalizador 4VA. Los valores de la relación de rendimientos de propileno/ $\text{CO}_x$  a 320 °C se representan en la Tabla 5.4.



**Figura 5.4.** Rendimientos a propileno y  $\text{CO}_x$  a 320°C de los catalizadores 2MoA, 4MoA, 4VA y 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A. (Condiciones de reacción: 300 mg catalizador; flujo total 90 ml/min; proporción molar  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{He} = 1:1:8$ )

**Tabla 5.4.** Relación de rendimientos de propileno/  $\text{CO}_x$  a 320°C en la reacción de ODH de propano. (Condiciones de reacción: 300 mg catalizador; flujo total 90 ml/min; proporción molar  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{He} = 1:1:8$ )

catalizador	propileno/ $\text{CO}_x$ a 320°C
2MoA	0/0
4MoA	0
4VA	1.6
6V <sub>4</sub> Mo <sub>2</sub> A	2.2

### *5.2.2. Discusión*

Ninguno de los catalizadores presenta formación de fases cristalinas. Teniendo en cuenta que estos catalizadores de óxidos simples presentan cargas inferiores a la correspondiente al límite de dispersión, es de esperar que no lleguen a formarse fases cristalinas. El catalizador mixto presenta una carga muy cercana a la del límite de dispersión, en la que la carga de Mo y V es equivalente a la carga de media monocapa de cada uno de estos óxidos metálicos (límite de dispersión de Mo es 4.6 átomos /nm<sup>2</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de V es 7.3 átomos/nm<sup>2</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En el catalizador mixto, 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A, parece que aunque coexistan especies de óxidos de Mo y V, estructuralmente no influyen el uno en el otro de manera que ambos óxidos simplemente comparten la superficie del soporte, que eventualmente, conduce a un mayor grado de polimerización. Por tanto la actividad total del sistema sería la combinación lineal de la actividad de cada componente.

El catalizador mixto 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A presenta una actividad catalítica muy similar a la del catalizador 4VA (Figura 5.3). Teniendo en cuenta que el catalizador 4VA es mucho más activo que el 2MoA, puede explicarse que la mayor contribución a la conversión de propano se debe a los átomos de V en 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A, mientras que la contribución de las especies de Mo resulta inapreciable. En cuanto a la selectividad, el catalizador mixto presenta una selectividad mayor que 4VA debido a la contribución del Mo. La menor selectividad de 2MoA no parece inherente a la fase de molibdeno, sino a la exposición de centros de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por tanto, la mayor selectividad del catalizador mixto respecto de 4VA probablemente sea debido al recubrimiento de los sitios no-selectivos del soporte por especies de óxido de Mo. Estos resultados son similares a los obtenidos por B. Solsona et al. con sistemas parecidos en la reacción de ODH de etano indican que al mezclar los óxidos de vanadio con los de molibdeno, se ve por TPR que la reducibilidad de los catalizadores mixtos

disminuye en comparación con la de los catalizadores de estos óxidos simples y de esta manera afirman que hay un cambio en la naturaleza de las especies de Mo y V si bien no llegan a distinguir ninguna fase molibdovanadato (4). Este aumento de reducibilidad puede ser reflejo del aumento en el grado de polimerización de las fases soportadas. El aumento de selectividad observado por Solsona et al. (4) en esos catalizadores debe encontrar sus causas en la razón descrita arriba.

---

### **5.3. Estudio de la influencia de diferentes aditivos (Co, Cr, Fe, Na, Ni, P, W) en catalizadores de Mo de baja carga**

---

Los catalizadores que se emplearon para llevar a cabo este estudio son:

Catalizador simple de óxido de Mo de baja carga: 4MoA.

Catalizadores mixtos de Mo+aditivo: 5Mo<sub>4</sub>aditivo<sub>1</sub>A, donde aditivo = Co, Cr, Fe, Na, Ni, P, W.

#### *5.3.1. Resultados*

##### **5.3.1.1. Caracterización de catalizadores**

###### **5.3.1.1.1. Superficie Específica BET**

La Tabla 5.5 muestra los valores de superficie específica BET en m<sup>2</sup>/g así como la densidad superficial expresados en n° átomos soportados por nm<sup>2</sup> de soporte. La densidad superficial del óxido (átomos/nm<sup>2</sup>) se calculó utilizando la superficie específica BET del óxido soporte.

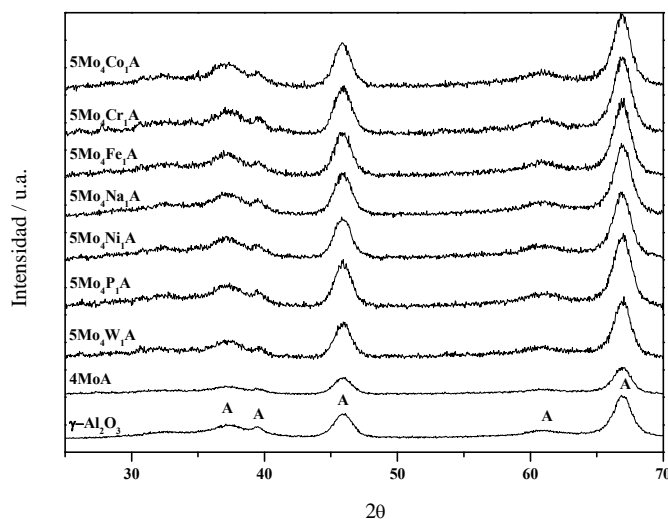
**Tabla 5.5.** Áreas superficiales BET de soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de los catalizadores 4MoA, 5Mo<sub>4</sub>Co<sub>1</sub>A, 5Mo<sub>4</sub>Fe<sub>1</sub>A, 5Mo<sub>4</sub>Na<sub>1</sub>A, 5Mo<sub>4</sub>Ni<sub>1</sub>A, 5Mo<sub>4</sub>P<sub>1</sub>A v 5Mo<sub>4</sub>W<sub>1</sub>A.

Serie	Grupo	Catalizador	Área específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Densidad superficial (átomos/nm <sup>2</sup> )
Soporte $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			203.0	0
Sólo 4Mo		4MoA	142.2	4
		5Mo <sub>4</sub> Co <sub>1</sub> A	111.3	
		5Mo <sub>4</sub> Cr <sub>1</sub> A	132.3	
		5Mo <sub>4</sub> Fe <sub>1</sub> A	133.3	
Mo-aditivo	5aditivo <sub>1</sub> Mo <sub>4</sub> A	5Mo <sub>4</sub> Na <sub>1</sub> A	138.4	5
		5Mo <sub>4</sub> Ni <sub>1</sub> A	135.5	
		5Mo <sub>4</sub> P <sub>1</sub> A	132.6	
		5Mo <sub>4</sub> W <sub>1</sub> A	130.3	

Se observa que en el grupo de catalizadores 5Mo<sub>4</sub>aditivo<sub>1</sub>A las superficies específicas bajan respecto de la superficie específica de 4MoA al añadir el aditivo.

#### **5.3.1.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)**

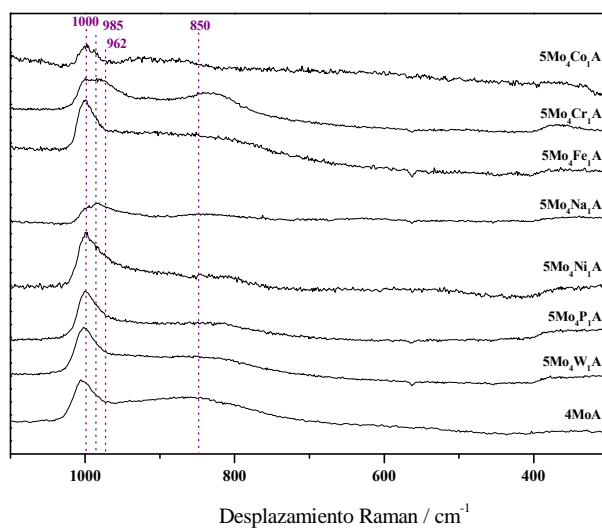
Los difractogramas del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de los catalizadores 4MoA, 5Co<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A, 5Cr<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A, 5Fe<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A, 5Na<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A, 5Ni<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A, 5P<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A y 5W<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A se muestran en la Figura 5.6. Se observa que ninguno de estos catalizadores presenta fases cristalinas. Todos los catalizadores presentan unos picos anchos correspondientes a la fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del soporte utilizado, los cuales se han marcado con la letra A.



**Figura 5.6.** Difractogramas de rayos X del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, del catalizador 4MoA y de los catalizadores del grupo 6Mo<sub>4</sub>aditivo<sub>1</sub>A. Identificación de fases: (A) soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.3.1.1.3. Espectroscopia Raman

La Figura 5.6 muestra los espectros Raman del catalizador 4MoA, y de los catalizadores del grupo 5aditivo<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A, en condiciones deshidratadas, a 500°C.



**Figura 5.6.** Espectros Raman del catalizador 4MoA y de los catalizadores del grupo 5Mo<sub>4</sub>aditivo<sub>1</sub>A.

*Mo sin aditivo.* El espectro de 4MoA muestra únicamente las bandas Raman a 1000 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al enlace terminal Mo=O de especies superficiales mono-oxo de óxido de Mo, y la banda ancha centrada a ca. 850 cm<sup>-1</sup> correspondiente a enlaces Mo-O-Mo de especies poliméricas superficiales del óxido.

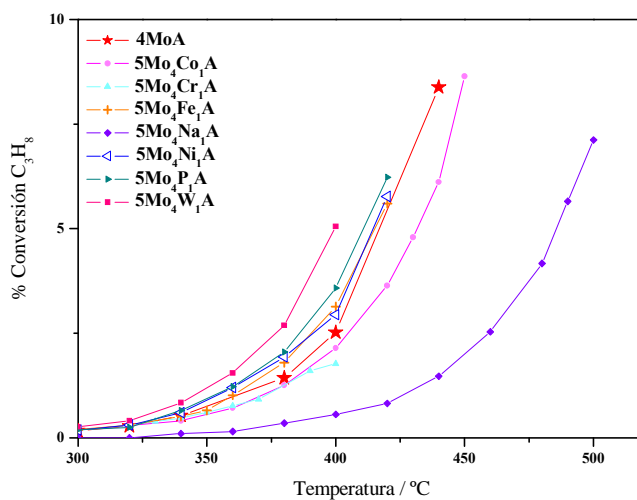
*Mo+aditivo.* Los catalizadores del grupo  $5\text{Mo}_4\text{aditivo}_1\text{A}$  presentan espectros Raman muy parecidos; la banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$  del enlace  $\text{Mo}=\text{O}$  terminal de especies superficiales mono-oxo de óxido de molibdeno se mantiene esencialmente inalterada, y una banda ancha centrada a  $850\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a enlaces  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  de especies superficiales poliméricos de óxido. En el espectro Raman del catalizador  $5\text{Mo}_4\text{Na}_1\text{A}$ , la banda correspondiente al enlace  $\text{Mo}=\text{O}$  se encuentran desplazada ligeramente, desde  $1000$  a  $980\text{ cm}^{-1}$ . Los desplazamientos de esta banda pueden ser debidos a posibles distorsiones por la presencia del catión Na. Además, en este espectro se observa también que la intensidad relativa de la banda ancha a ca.  $850\text{ cm}^{-1}$  disminuye respecto de la banda a  $980\text{ cm}^{-1}$ , en comparación con el espectro Raman de  $4\text{MoA}$ . En ningún caso se observan bandas Raman de fases cristalinas, en línea con la difracción de rayos X. En esta serie el contenido total de Mo+aditivo no supera el recubrimiento de monocapa (límite de dispersión). El espectro del catalizador  $5\text{Mo}_4\text{Cr}_1\text{A}$  presenta, además de las bandas de especies de óxidos superficiales de óxido de molibdeno, una banda débil a  $962\text{ cm}^{-1}$ , la cual es debida a la presencia de la fase  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  (5); esta banda es débil y dado que esta fase no es detectada por DRX, cabe suponer que se trata de una fase incipiente con un tamaño de cristal inferior a  $4\text{ nm}$ , lo cual hace que sea detectable únicamente por la técnica de caracterización más sensible (Raman).

### **5.3.1.2. Medidas de actividad catalítica en ODH de propano**

Se llevaron a cabo reacciones en ODH de propano con el catalizador  $4\text{MoA}$  y los catalizadores del grupo  $5\text{Mo}_4\text{aditivo}_1\text{A}$  para comparar el efecto de los aditivos en la actividad para esta reacción.

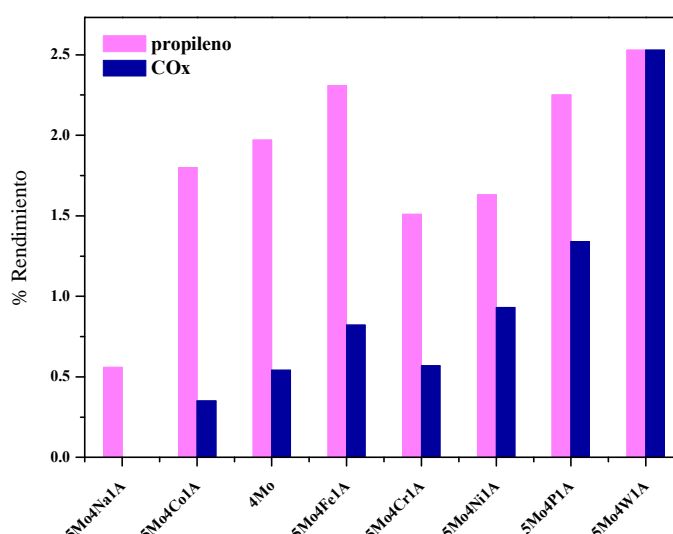


La Figura 5.7 muestra la conversión de propano frente a la temperatura para los distintos catalizadores y se observa que la introducción de los aditivos influye en el comportamiento catalítico. Destaca  $5\text{Mo}_4\text{W}_1\text{A}$  que es el catalizador que más activa a  $4\text{MoA}$ ; y el catalizador  $5\text{Mo}_4\text{Na}_1\text{A}$  que es el que más reduce la actividad de  $4\text{MoA}$ . Los catalizadores  $5\text{Mo}_4\text{Fe}_1\text{A}$ ,  $5\text{Mo}_4\text{Ni}_1\text{A}$  y  $5\text{Mo}_4\text{P}_1\text{A}$  presentan también una actividad moderadamente superior a  $4\text{MoA}$  mientras que los catalizadores  $5\text{Mo}_4\text{Co}_1\text{A}$  y  $5\text{Mo}_4\text{Cr}_1\text{A}$  presentan una actividad ligeramente menor. Así, a  $400^\circ\text{C}$  la conversión total de propileno disminuye en el orden  $5\text{Mo}_4\text{W}_1\text{A} > 5\text{Mo}_4\text{P}_1\text{A} > 5\text{Mo}_4\text{Fe}_1\text{A} \sim 5\text{Mo}_4\text{Ni}_1\text{A} > 4\text{MoA} > 5\text{Mo}_4\text{Co}_1\text{A} > 5\text{Mo}_4\text{Cr}_1\text{A} > 5\text{Mo}_4\text{Na}_1\text{A}$ . Los óxidos de algunos de estos aditivos son inactivos en ODH de propano (W, P, Fe, Ni, Co) (6). Sin embargo se observa que los algunos de estos aditivos (W, P, Fe, Ni) aumentan la actividad total de  $4\text{MoA}$ .



**Figura 5.7.** Conversión de propano frente a la temperatura para el catalizador  $4\text{MoA}$  y los catalizadores del grupo  $5\text{Mo}_4\text{aditivo}_1\text{A}$ . (Condiciones de reacción: 300 mg catalizador; flujo total 90 ml/min; proporción molar  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{He} = 1:1:8$ )

La Figura 5.8 muestra los rendimientos a propileno y CO<sub>x</sub> de estos catalizadores (4MoA y grupo 5Mo<sub>4</sub>aditivo<sub>1</sub>A) a 400°C. La Tabla 5.6 muestra la relación de rendimiento de propileno respecto al rendimiento a CO<sub>x</sub> a 400°C y se observa que los catalizadores cuya actividad respecto de 4MoA aumenta (Fe<Ni<P<W) son los que presentan una relación rendimiento propileno/rendimiento CO<sub>x</sub> más pequeña. Es decir, los aditivos que aumentan la actividad aumentan, en algunos casos el rendimiento a propileno, pero también a CO<sub>x</sub>. Así, entre los tres aditivos que más aumentan la conversión, el W dispara la producción de CO<sub>x</sub> mientras que el P y el Ni lo hacen en menor medida. Sin embargo el Co mejora la relación de rendimientos de propileno/CO<sub>x</sub> a 400°C con respecto al catalizador sin aditivo. El Cr y el Fe tienen un efecto intermedio.



**Figura 5.8.** Rendimientos a propileno y CO<sub>x</sub> a 400°C del catalizador 4MoA y los catalizadores del grupo 5Mo<sub>4</sub>aditivo<sub>1</sub>A. (Condiciones de reacción: 300 mg catalizador; flujo total 90 ml/min; proporción molar C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>:He = 1:1:8)

**Tabla 5.6.** Relación de la relación de rendimiento de propileno/ CO<sub>x</sub> a 400°C en la reacción de ODH de propano. (Condiciones de reacción: 300 mg catalizador; flujo total 90 ml/min; proporción molar C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>:He = 1:1:8)

catalizador	propileno/CO <sub>x</sub> a 400°C
5Mo <sub>4</sub> Na <sub>1</sub> A	∞
5Mo <sub>4</sub> Co <sub>1</sub> A	5.2
4MoA	3.6
5Mo <sub>4</sub> Fe <sub>1</sub> A	2.8
5Mo <sub>4</sub> Cr <sub>1</sub> A	2.7
5Mo <sub>4</sub> Ni <sub>1</sub> A	1.8
5Mo <sub>4</sub> P <sub>1</sub> A	1.7
5Mo <sub>4</sub> W <sub>1</sub> A	1

### 5.3.2. Discusión

#### **5.3.2.1. Relación estructura-actividad en los catalizadores del grupo 5Mo<sub>4</sub>aditivo<sub>1</sub>A**

Los resultados de caracterización (DRX, Raman) indican que en todos los catalizadores del grupo 5Mo<sub>4</sub>aditivo<sub>1</sub>A, predominan especies superficiales bidimensionales de óxido de molibdeno VI (MoO<sub>x</sub>). Los resultados de actividad catalítica de estos catalizadores en la reacción de ODH de propano muestran que la actividad del catalizador 4MoA se ve influida por la presencia de estos aditivos. Con la presencia de W, P, Fe y Ni aumenta la conversión de propano para unas condiciones dadas de reacción siendo W el que más influye, mientras que Na, Co y Cr bajan la actividad. Para entender mejor el efecto de estos aditivos, cabe analizarlos por el grupo de la tabla periódica a que pertenecen.

#### **5.3.2.1.1. Elementos del Grupo VI: Cr y W**

Ha sido comprobado que el óxido de cromo soportado en óxidos no es un catalizador selectivo en deshidrogenación de propano para obtener propileno (6). Sin embargo, el óxido de cromo soportado en alúmina forma especies de óxidos superficiales que dan una actividad hacia la combustión alta en presencia de oxígeno molecular (ODH). En el caso presente, cabría esperar que las especies de óxido de cromo contribuyeran en la actividad del catalizador de óxido de molibdeno, sin embargo se observa que con la presencia de Cr, la actividad total se rebaja ligeramente, así como la selectividad hacia propileno. Esto debe ser debido a que el catalizador 5Mo<sub>4</sub>Cr<sub>1</sub>A presenta una fase incipiente de Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (observada por Raman, Figura 5.6), la cual se formará a costa de las especies de óxido de cromo superficiales, impidiendo el acceso a dichos centros activos.

El óxido de wolframio soportado en óxidos no es un catalizador activo para ODH de propano (6) ya que tiene un carácter esencialmente ácido, con poca actividad rédox. El wolframio soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a cargas bajas da lugar a especies de óxido de wolframio superficiales (7-18) y es sabido que el enlace W-O-Al que se forma es muy fuerte (7), lo cual justifica su escaso carácter rédox. Al observar los datos de caracterización, se observa que la presencia de wolframio apenas varia la estructura de las especies de óxido de molibdeno que se encuentran presentes en el catalizador (Raman, Figura 5.6). Por tanto, la variación en el comportamiento catalítico no es debido a modificaciones en los sitios activos de óxido de molibdeno, sino debido a las especies de óxido de wolframio. Hay trabajos que muestran que el óxido de wolframio es un sólido muy ácido (18) y por tanto, en el presente estudio es razonable pensar que su presencia debe aumentar la acidez de la superficie del catalizador, aumentando así la reactividad hacia la combustión total y disminuyendo la selectividad hacia la oxidación parcial a propileno.

### **5.3.2.1.2. Aditivo P**

Cuando se incorpora P como aditivo en el catalizador 4MoA, la difracción de rayos X y espectroscopia Raman no detectan variaciones estructurales en las especies de óxido de molibdeno superficiales. Sin embargo se observa que el efecto de la incorporación de P en la actividad es parecida a la del W: aumenta la actividad total, mientras que la relación de rendimientos de propileno/ $\text{CO}_x$  disminuye. Atanasova et al. (19), han estudiado el proceso de impregnación secuencial en catalizadores de  $\text{MoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y han observado que se forman grupos P-OH ácidos en la superficie de la alúmina. Dado que no se detecta la formación de especies mixtas Mo-P-Al en el catalizador 5Mo<sub>4</sub>P<sub>1</sub>A, es razonable pensar que en este catalizador también hay grupos P-OH en la superficie que actúan independientemente de las especies de óxido de molibdeno y que contribuyen a la actividad. Puesto que son grupos ácidos, es lógico que aumenten la actividad hacia una combustión total, disminuyendo así la selectividad hacia propileno.

### **5.3.2.1.3. Elementos Alcalinos: Na**

En el caso del aditivo Na, se observan diferencias estructurales en los sitios de óxido de molibdeno. DRX no detecta la formación de fases cristalinas al añadir Na; la espectroscopia Raman tampoco presentan bandas nuevas, sin embargo las bandas correspondientes a las especies superficiales de óxido de molibdeno se ven distorsionadas. Así, se observa que la banda correspondiente al enlace terminal Mo=O se desplaza desde 1000 hasta 985  $\text{cm}^{-1}$  a la vez que la banda ancha centrada a 850  $\text{cm}^{-1}$  se vuelve más estrecha y disminuye su intensidad relativa respecto de la intensidad de la banda a 985  $\text{cm}^{-1}$ . Esto indica que la presencia de Na distorsiona la estructura de los óxidos superficiales de molibdeno

y por tanto afecta a las propiedades electrónicas de dichos óxidos pero sin llegar a afectar su estado de dispersión, lo cual está en línea con resultados Raman obtenidos en un trabajo anterior realizado por Abello et al. donde se observa que hay un desplazamiento gradual de la banda correspondiente a Mo=O hacia frecuencias menores a medida que aumenta el contenido del aditivo alcalino Li debido a distorsiones en la estructura (20). El descenso de intensidad de la banda a  $850\text{ cm}^{-1}$  sugiere que disminuye el grado de polimerización de las especies superficiales de óxido de molibdeno, hecho que es consistente con una interacción estrecha entre Mo y Na. Todo esto debe estar asociado al cambio de actividad de este catalizador, haciendo que sea más selectivo hacia la formación de propileno, si bien la actividad total disminuye. Un efecto semejante se ha observado en estudios de sistemas análogos, donde se incorporan aditivos alcalinos a catalizadores de óxido de molibdeno soportado. Chen et al. observan que al añadir los aditivos alcalinos Cs, K, Li, a catalizadores soportados MoO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, donde dominan dominios de polimolibdatos bidimensionales, se detectan modificaciones electrónicas en los centros de Mo<sup>6+</sup> mediante espectroscopia Raman y absorción de rayos X (XANES) (21). En ese trabajo se observa que las velocidades de ODH de propano disminuyen más cuanto mayor es la cantidad de aditivo alcalino que se añade, y también cuanto mayor es el grado de basicidad del elemento alcalino. También observan que con estos aditivos, la selectividad aumenta y lo relacionan con los efectos que estos aditivos tienen en la densidad electrónica y en la acidez Lewis de los centros de Mo<sup>6+</sup>, ya que rebajan la energía de adsorción del propileno en los sitios activos donde se activa el enlace C-H en el propano y en el propileno. El efecto predominante de los alcalinos en la selectividad hacia propileno surge de su efecto en las velocidades relativas de la combustión secundaria del propileno y en las reacciones primarias de ODH de propano. Estudios llevados a cabo por Watson et al. en catalizadores de K/Mo soportados en óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> en ODH de propano (22) apuntan a que la incorporación del aditivo alcalino K afecta la fuerza con la que se encuentra adsorbido el propileno en la superficie del

catalizador; resultados de espectroscopia IR y de perfiles TPD revelan que el propileno se desorbe más fácilmente de la superficie de los catalizadores que contienen K. Por tanto, a partir de estos estudios y con los resultados obtenidos en el trabajo presente, es razonable suponer que el aditivo alcalino Na se comporta de manera parecida a los demás alcalinos, modificando la estructura electrónica local de los sitios activos de  $\text{MoO}_x$ , haciendo que sean menos redox activos, pero también más selectivos a la formación de propileno, al facilitar su desorción.

#### **5.3.2.1.4. Elementos Grupo VIII: Fe, Co, Ni.**

En presencia de estos aditivos, no se observan variaciones estructurales en las especies de óxido de molibdeno. La actividad en ODH de propano, sin embargo, sí varía. Los catalizadores  $5\text{Mo}_4\text{Fe}_1\text{A}$  y  $5\text{Mo}_4\text{Ni}_1\text{A}$  son ligeramente más activos que  $4\text{MoA}$  aunque algo menos selectivos; mientras que  $5\text{Mo}_4\text{Co}_1\text{A}$  presenta una tendencia opuesta. Dado que no hay variaciones estructurales en los sitios de  $\text{Mo}^{6+}$ , estos aditivos deben influir de alguna manera en el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que a su vez afecta a la actividad de este catalizador. Estudios previos demuestran que los óxidos de los metales del Grupo VIII,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , se incorporan en los defectos de la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formando una disolución sólida con el soporte alúmina (23,24), dando lugar a especies de tipo espinela superficiales que están absorbidos en la región sub-superficial del soporte. Esta fuerte afinidad por el soporte puede afectar a la naturaleza del soporte y, de manera indirecta, al sitio activo para ODH de propano. En particular el cobalto disminuye el área BET del catalizador más que los otros aditivos.

Los aditivos empleados pueden influir en la actividad de cuatro maneras: i) sin afectar estructuralmente a las especies de óxido de molibdeno ni al soporte pero aumentando la acidez superficial (aditivos W y P); ii) interaccionando con las

especies de óxido de molibdeno formando una fase mixta incipiente y por tanto variando su naturaleza, reactividad y estado de dispersión (Cr); iii) interaccionando con las especies de óxido de molibdeno, variando su estructura electrónica y grado de polimerización sin influir en su estado de dispersión (aditivo Na); iv) sin interaccionar estructuralmente con las especies de óxido de molibdeno, pero influyendo en la estructura del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando así la actividad (aditivos Fe, Co, Ni).

Por estos resultados sugieren que los aditivos ácidos (como W y P) favorecen la actividad hacia combustión total a costa de la selectividad hacia propileno, mientras que los aditivos alcalinos básicos (como Na) favorecen mucho la selectividad hacia propileno a costa de una bajada de la conversión de propano y consecuentemente del rendimiento. El aditivo Cr forma una fase mixta con el óxido de molibdeno, rebajando el rendimiento y la selectividad hacia propileno. Los aditivos Fe, Co y Ni, son un tipo de aditivo que influye en la estructura del soporte, y por los resultados de actividad obtenidos en este trabajo, se observa que concretamente Fe y Ni mejoran la conversión de propano, sin disminuir la selectividad hacia propileno de una manera marcada; haciendo que sea interesante enfocar los estudios en los aditivos que modifican la naturaleza del soporte de esta manera.

---

## **5.4. Conclusiones**

---

\* Por debajo del contenido de monocapa, no existe interacción estructural ni sinergia entre los óxidos de Mo y V soportados, sino que cada óxido contribuye de modo independiente a la actividad en ODH de propano. Se observa una mejora en la selectividad hacia la formación de propileno, la cual se atribuye a la menor



exposición de los sitios ácidos de la alúmina, los cuales se encuentran recubiertos por las especies de óxido de molibdeno.

\* En el grupo 5Mo<sub>4</sub>aditivo<sub>1</sub>A, los aditivos ácidos, P y W no afectan a la estructura de los óxidos superficiales de molibdeno, y afectan al comportamiento catalítico mediante su contribución a la actividad debido a su grado de acidez.

\* El aditivo alcalino Na, modifica la estructura electrónica de las especies de óxidos superficiales de molibdeno, pero no varía su grado de dispersión, de manera que las distorsiones causadas hacen que los sitios activos sean menos redox activos, pero más selectivos hacia la formación de propileno.

\* El aditivo Cr se coordina estructuralmente con las especies de óxido de molibdeno, formando una fase mixta que influye en la actividad de ODH de propano causando una bajada de la conversión y la selectividad.

\* El grupo de aditivos Fe, Co, Ni, no afectan a la estructura de los óxidos de molibdeno superficiales, pero sí influyen en la naturaleza del soporte, y, por ende, en la actividad en ODH de propano, demostrando que la naturaleza del soporte es un factor importante en la actividad catalítica y que se debe evaluar al diseñar catalizadores.

---

## **Bibliografía**

---

1. K. Chen, S. Xie, A. T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 198 (2001) 232.
2. H. Hu, S.R. Bare, I. E. Wachs, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 2793.
3. M. A. Bañares, I. E. Wachs, J. Raman Spectrosc. 33 (2002) 259.
4. B. Solsona, A. Dejoz, T. Garcia, P. Concepción, J. M. Lopez Nieto, M. I. Vazquez, M. T. Navarro, Catal. Tod. 117 (2006) 228.
5. P. Forzatti, C.M. Mari, P. Villa, Mat. Res. Bull. 22 (1978) 1593.
6. B. Mitra, I. E. Wachs, G. Deo, J. Catal. 240 (2006) 151.
7. R. Thomas, F. P. J. M. Kerkhof, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. deBeer, J. Catal. 61 (1980) 559.
8. P. Tittarelli, A. Iannibello, P. L. Villa, J. Solid state Chem. 37 (1981) 95.
9. S. S. Chan, I. E. Wachs, L. L. Murrell, L. Wang, W. K. Hall, J. Phys. Chem. 88 (1984) 5831.
10. L. Salvati, L. E. Makovsky, J. M. Stencel, F. R. Brown, D. M. Hercules, J. Phys. Chem. 85 (1981) 3700.
11. P. Biloen, G. Pott, J. Catal. 30 (1973) 169
12. S. Djerad, L. Tifouti, M. Crocoll, W. Weisweiler, J. Mol. Catal. A Chem. 208 (2004) 257.
13. J. A. Horsley, I. E. Wachs, J. M. Brown, G. H. Via, F. D: Hardcastle, J. Phys. Chem. 91 (1987) 4014.
14. M. M. Ostromecki, L. J: Burcham, I. E. Wachs, J. Mol. Catal. A Chem. 132 (1998) 59.
15. L. H. Gielgens, M. G. H. Vankampen, M. M: Broek, R. Vanhardeveld, V. Ponec, J. Catal. 154 (1995) 201.
16. J. Macht, C. D. Baertsch, M. M. Lozano, S. L. Soled, Y. Wang, E. Iglesia, J. Catal. 227 (2004) 479.
17. I. E. Wachs, Catal. Tod. 27 (1996) 437.

18. D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 630.
19. P. Atanasova, J. Uchytíl, M. Kraus, T. Halachev, *Appl. Catal.* 65 (1990) 53.
20. M. C. Abello, M. F. Gomez, M. Casella, O. Ferretti, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 251 (2003) 435.
21. K. Chen, S. Xie, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 195 (2000) 244.
22. R. B. Watson, U. S. Ozkan, *J. Catal.* 191 (2000) 12.
23. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, *J. Mol. Cat.*, 77 (1992) 29.
24. M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, G. Deo, I. E. Wachs, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 3259.



---

## **RESUMEN**

---

Para llegar a entender mejor la influencia del fósforo como aditivo en catalizadores de óxido de cromo soportados en alúmina, en este estudio se prepararon y caracterizaron catalizadores soportados de óxido de cromo en alúmina, con diferentes contenidos, con y sin P y se estudió y comparó su actividad en la reacción de ODH de propano. Para alcanzar un mejor entendimiento del comportamiento del catalizador y del proceso de desactivación, se llevaron a cabo estudios de Raman-GC Operando. Se observó que la adición de fósforo reduce la conversión total del propano, debido sobre todo a que reduce la producción de  $\text{CO}_x$ ; pero también incrementa la selectividad hacia la formación de propileno. La incorporación de fósforo afecta a la estructura de las especies de óxido de cromo sin llegar a formar fases mixtas nuevas. La interacción superficial entre las especies dispersas superficiales de óxido de cromo y el fósforo debilita el enlace  $\text{Cr}=\text{O}$  y retarda la agregación de las especies de óxido de cromo superficiales para dar  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  durante reacción en unos 170 °C.

---

## **6.1. Introducción**

---

En los capítulos anteriores se trataron catalizadores soportados de óxidos de Mo, con y sin aditivos, así como catalizadores de óxido de V. Otro óxido importante en la oxidación de propano, es el óxido de Cr. Ya existen muchos estudios acerca de este tipo de catalizadores en conversión de propano, en los que se estudia el efecto del contenido del óxido, del soporte y de la incorporación de aditivos, tal como se ha comentado en el Capítulo 1 de Introducción de esta tesis. Cuando los catalizadores de óxido de cromo/alúmina son sometidos a varios ciclos severos en condiciones de oxidación y reducción a lo largo de periodos de años en las operaciones industriales, éstos se desactivan por la formación de soluciones sólidas de óxido de cromo/alúmina; sin embargo, el proceso de desactivación no es del todo conocido. Puurunen et al. han llevado a cabo estudios para comprender mejor el proceso de desactivación en el proceso de deshidrogenación (DH) de propano (1) y han observado que se forman especies Cr<sup>3+</sup> que se incorporan en la estructura de la alúmina y que son catalíticamente inactivas. Estas especies se forman por dos vías: i) atrapamiento de iones Cr<sup>3+</sup> dentro del soporte alúmina mediante sinterización del soporte y ii) por migración de los iones Cr<sup>3+</sup> en el soporte alúmina.

No existen muchos estudios acerca del efecto que puede tener la incorporación de los aditivos en la desactivación de los catalizadores. El P es conocido por reducir la actividad redox de estos catalizadores, pero no se han llevado a cabo estudios concluyentes acerca de su influencia en la selectividad y en el proceso de desactivación de estos catalizadores. Dentro de este contexto, este capítulo se centrará en el estudio de la influencia del aditivo P sobre estos dos factores en el caso de catalizadores de óxido de cromo soportados en alúmina. Los

catalizadores que se estudian en este capítulo se muestran en la Tabla 6.1. donde se indica la nomenclatura y la composición.

**Tabla 6.1.** Catalizadores de la serie CrPA.

Serie	Grupo	Catalizador	Soporte	Contenido de Cr y P	
				(Cr + P)*	Cr:P
CrPA	Catalizadores de óxidos simples; xCrA	3CrA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	1:0
		6CrA		6	1:0
		12CrA		12	1:0
		24CrA		24	1:0
	Catalizadores mixtos Cr-P contenido total = variable Cr:P = constante = 1; xCrPA	6CrPA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	1:1
		12CrPA		12	1:1
		24CrPA		24	1:1

\* átomos/nm<sup>2</sup> de soporte

## **6.2. Estudio de la influencia de la incorporación de P en catalizadores soportados de óxido de cromo**

---

Para comprobar el efecto de la adición de P a los catalizadores soportados de óxido de cromo, se llevaron a cabo estudios de caracterización y actividad en ODH de propano de los grupos de catalizadores de óxidos simples de Cr (xCrA) y de catalizadores mixtos Cr-P (xCrPA) con diferentes contenidos totales y proporción atómica Cr/P constante.

### ***6.2.1. Resultados***

En los siguientes apartados se muestran los resultados de caracterización estructural obtenidos utilizando las siguientes técnicas de caracterización: medida de superficie específica BET, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

#### **6.2.1.1. Caracterización de catalizadores**

##### **6.2.1.1.1. Superficie específica BET**

La Tabla 6.2 muestra las áreas BET de los catalizadores estudiados en este apartado así como el área del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleado en su preparación. Se observa que la superficie específica de los catalizadores disminuye al aumentar el contenido, lo cual se ha atribuido a un bloqueo de los poros (2). Es interesante sin embargo resaltar que en el grupo de catalizadores dopados con P, la superficie específica disminuye mucho menos, presentando estos catalizadores unas



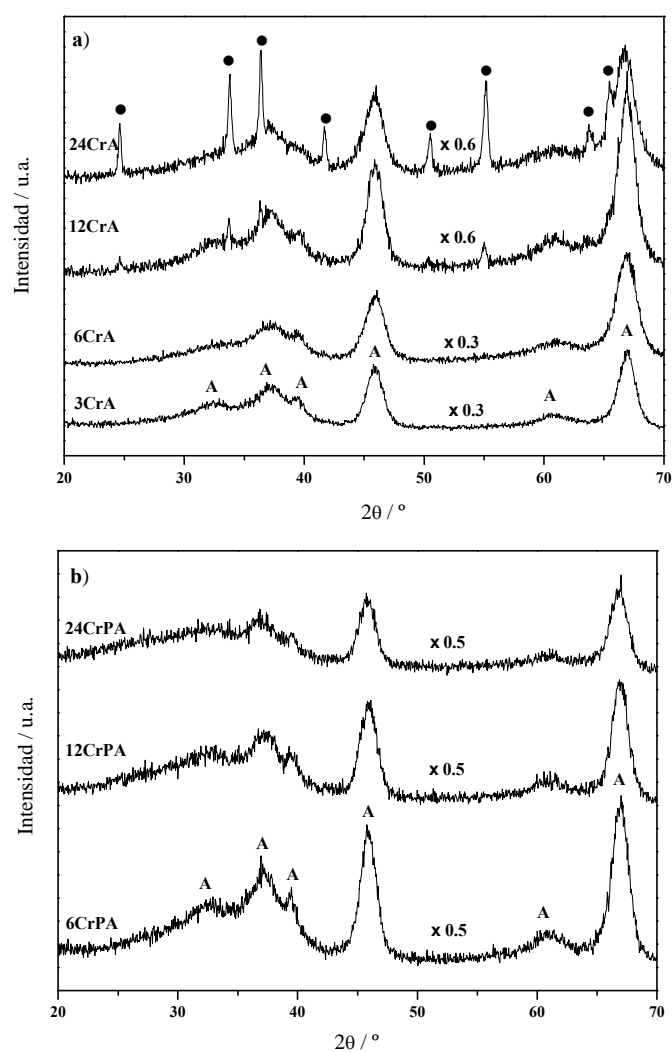
superficies mayores que las de los catalizadores no dopados que poseen un contenido igual de óxido de Cr.

**Tabla 6.2.** Áreas superficiales BET del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de los catalizadores de óxidos simples (xCrA): 3CrA, 6CrA, 12CrA; y de los catalizadores mixtos Cr-P (xCrPA): 6CrPA, 12CrPA, 24CrPA.

Serie	Grupo	Catalizador	Área específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Densidad superficial (átomos/nm <sup>2</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-	164	0
CrPA	Catalizadores de óxidos simples; xCrA	3CrA	158	3
		6CrA	129	6
		12CrA	123	12
		24CrA	121	24
	Catalizadores mixtos Cr-P contenido total = variable Cr:P = constante = 1; xCrPA	6CrPA	152	3+3
		12CrPA	148	6+6
		24CrPA	141	12+12

#### 6.2.1.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 6.1 muestra los difractogramas de rayos X de los catalizadores de los grupos xCrA y xCrPA. En todos los difractogramas aparecen los picos de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se indican con la letra A. Estos picos son anchos, indicando que el soporte es amorfo.



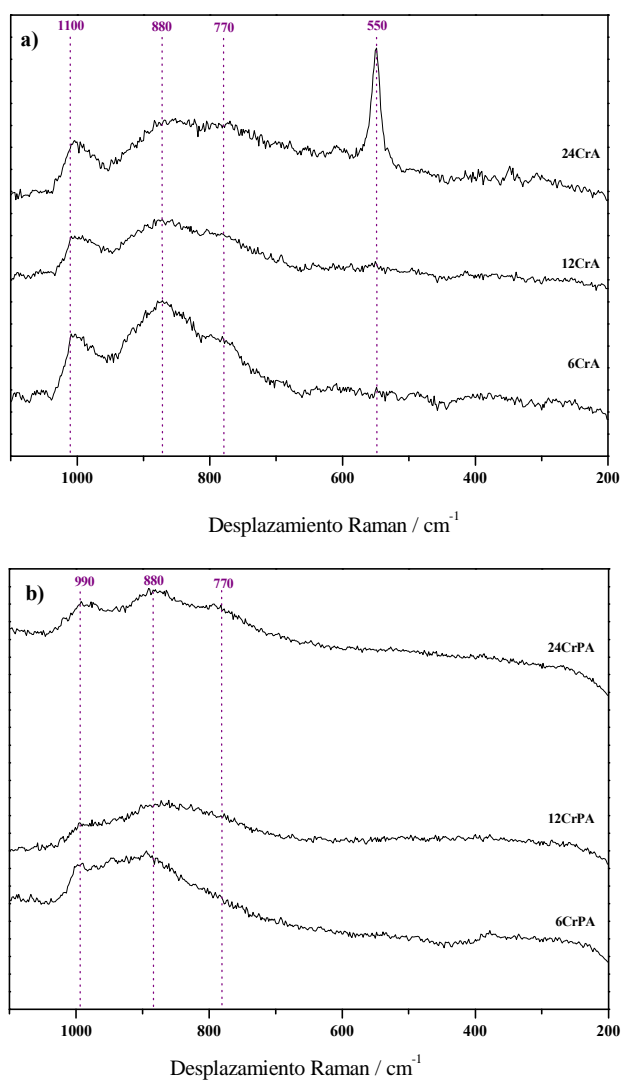
**Figura 6.1.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores del grupo (a) xCrA y (b) xCrPA. Identificación de fases: (●)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (JCPDS 84-313); (A) soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En el grupo  $x\text{CrA}$  (Figura 6.1(a)) se observa que a bajos contenidos (3CrA, 6CrA) sólo se distinguen los picos anchos correspondientes a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , indicando que a estos contenidos debe haber únicamente especies de óxidos de Cr superficiales amorfas. Al aumentar el contenido de óxido de cromo, en 12CrA se hacen visibles unos picos débiles correspondientes a cristales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (JCPDS 84-313), las cuales se presentan más intensas en la muestra 24CrA.

En el grupo  $x\text{CrPA}$  (Figura 6.1(b)) se observa que en todos los difractogramas sólo aparecen picos que corresponden a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , habiendo una ausencia de picos de fases cristalinas ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y fases mixtas Cr-P-O). Se observa que las líneas de difracción de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se debilitan al aumentar el contenido total, lo cual puede ser debido al efecto de dilución de la alúmina.

#### **6.2.1.1.3. Espectroscopia Raman**

La Figura 6.2(a) muestra los espectros Raman de los catalizadores de óxido de cromo sin dopar (grupo  $x\text{CrA}$ ) en estado deshidratado a  $200^\circ\text{C}$  (6CrA, 12CrA y 24CrA); 6CrA y 12CrA exhiben bandas Raman alrededor de 1010, 880 y  $770\text{ cm}^{-1}$ , características del enlace terminal superficial  $\text{Cr}=\text{O}$  y de los enlaces de especies de óxidos de Cr monoméricas y poliméricas superficiales respectivamente. Estas bandas son sensibles a la hidratación y por tanto no corresponden a especies cristalinas. La muestra con mayor contenido, 24CrA, presenta una banda Raman a  $550\text{ cm}^{-1}$  que no es sensible a la hidratación y es característica de la presencia de una fase cristalina  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

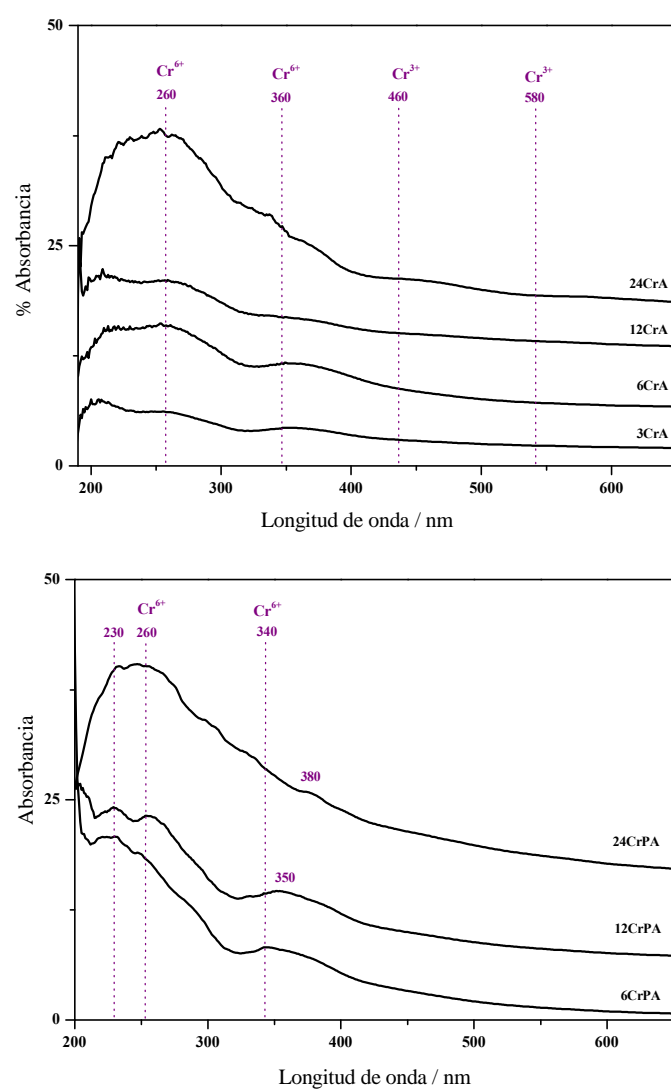


**Figura 6.2.** Espectros Raman de los catalizadores de los grupos (a) xCrA y (b) xCrPA.

Los espectros Raman de los catalizadores de óxido de cromo dopados con P (grupo xCrPA) se muestran en la Figura 6.2(b). Las bandas Raman de este grupo de catalizadores son análogas a las del grupo xCrA de bajos contenidos, indicando que en este grupo de catalizadores únicamente se presentan especies aisladas y poliméricas de óxidos superficiales de cromo. Se observa que la presencia de P produce un desplazamiento de la banda Raman de  $1010\text{ cm}^{-1}$  (Cr=O) a  $992\text{ cm}^{-1}$  indicando que dicho enlace se ha debilitado y por tanto se puede asumir la presencia de alguna interacción entre las especies superficiales de óxido de Cr y el P, aunque no se observan bandas Raman correspondientes a ninguna fase mixta Cr-P-O.

#### **6.2.1.1.4. UV-Vis DRS**

Los espectros de los catalizadores de Cr sin dopar y dopados con P se muestran en la Figura 6.3 ((a) y (b)). En los catalizadores no dopados (xCrA), se observan bandas a 260 y 360 nm cuya intensidad va aumentando al crecer el contenido total de óxido de Cr. También hay unas bandas débiles a 460 y 580 nm que empiezan a distinguirse en los catalizadores de mayor contenido, 12CrA y 24CrA. Las bandas a 260 y 360 nm se han atribuido a las transiciones tetraédricas de especies de  $\text{Cr}^{6+}$ ,  ${}^1\text{T}_2 \leftarrow {}^1\text{A}_1$  ( $1\text{t}_1 \rightarrow 7\text{t}_2$  y  $6\text{t}_2 \rightarrow 2\text{e}$ ) y  ${}^1\text{T}_2 \leftarrow {}^1\text{A}_1$  ( $1\text{t}_1 \rightarrow 2\text{e}$ ) respectivamente (3-6). Las bandas a 460 y 580 nm se han asignado a transiciones  ${}^4\text{T}_{2\text{g}}, {}^4\text{T}_{1\text{g}} \leftarrow {}^4\text{A}_{2\text{g}}$ , típicas de  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (7). El aumento de la banda a 260 nm es debido a una banda de transferencia de carga de  $\text{Cr}^{3+}$  que solapa con la señal de  $\text{Cr}^{6+}$ . Por tanto UV-Vis indica que a bajos contenidos hay centros de  $\text{Cr}^{6+}$  y que al aumentar el contenido, gradualmente se forman especies de  $\text{Cr}^{3+}$  con transiciones de simetría octaédrica, debidas a la presencia de cristales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



**Figura 6.3.** Espectros de absorbancia de UV-Vis de los catalizadores de los grupos (a) xCrA y (b) xCrPA.

Los espectros de los catalizadores dopados también presentan las bandas a 260 y 360 nm. Sin embargo, al aumentar el contenido, la banda a 260 nm va aumentando en intensidad mientras que la banda a 340 nm se desplaza a longitudes de onda mayores. A bajo contenido hay una banda a 230 nm cuya intensidad va disminuyendo respecto de la banda a 260 nm a medida que aumenta el contenido. El desplazamiento de la banda a 340 nm y la banda a 230 nm deben ser debidas a especies de  $\text{Cr}^{6+}$  con simetría tetraédrica distorsionadas por una disminución de la simetría de las especies, mientras que la banda a 260 nm probablemente corresponda a la banda de transferencia de carga de especies de  $\text{Cr}^{3+}$  no pertenecientes a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

#### **6.2.1.1.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X**

La Tabla 6.3 muestra los datos obtenidos por XPS para las muestras 3CrA, 6CrPA, 12CrPA y 24CrPA. Las energías de ligadura de los picos principales se resumen para Al 2p, Cr 2p<sub>2/3</sub> y P 2p. Las curvas XPS se suavizaron y ajustaron a una combinación lineal de curvas lorentzianas y gaussianas de proporción variable para obtener los estados de oxidación exactos de las especies de cromo superficiales en cada catalizador. Las energías de ligadura de Cr 2p están centrados a 577.3 y 580 eV, típicos de especies  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$  respectivamente, rodeadas por especies de oxígeno. El pico de P 2p está centrado a 134.3 eV, característico de iones  $\text{P}^{5+}$  en un entorno rodeado de oxígenos. La coexistencia de Cr y P en la superficie no parece tener ningún efecto sobre los valores de la energía de ligadura, según se puede comprobar al comparar los datos de las muestras 3CrA y 6CrPA (que contienen la misma cantidad de Cr).

**Tabla 6.3.** Energías de enlace (eV) de Al2p, Cr2p<sub>3/2</sub>, O2s, y relaciones atómicas superficiales de los catalizadores 3CrA, 6CrPA, 12CrPA y 24CrPA.

Catalizador	Al2p	Cr2p <sub>3/2</sub>	P2p	O2s	Cr/Al at	P/Al at	Cr/P at
3CrA	74.6	577.5 (28) 580.0 (72)	-	531.4	0.087	-	-
6CrPA	74.6	577.3 (28) 580.0 (72)	134.2	531.4	0.099	0.07	1.41
12CrPA	74.6	577.4 (45) 580.1 (55)	134.3	531.6	0.141	0.105	1.34
24CrPA	74.6	577.3 (51) 580.0 (49)	134.3	531.5	0.228	0.31	0.74

Se observa que el cromo se presenta en dos estados de oxidación Cr<sup>3+</sup> y Cr<sup>6+</sup>. La cantidad total de Cr detectada en la superficie del catalizador aumenta casi linealmente a medida que aumenta el contenido, tal como muestra la relación de intensidades de los picos de Cr 2p<sub>3/2</sub> y Al2p (Cr/Al at). Este hecho sugiere que el cromo presenta una buena dispersión para todos los contenidos de óxido de cromo empleadas. Sin embargo, también se observa que a medida que aumenta la cantidad de óxido de Cr, va variando la distribución de las especies de Cr<sup>3+</sup> y Cr<sup>6+</sup>, llevando a valores mayores de la relación de intensidades de Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>6+</sup>. A contenidos bajas, la presencia de Cr<sup>6+</sup> predomina (3CrA y 6CrPA) y a altos contenidos (12CrPA y 24CrPA) la relación Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>6+</sup> se acerca a la unidad. Estos resultados son parecidos a los que se han obtenido por otros autores (8) que han trabajado con sistemas de óxido de Cr soportado.

También se observa que la relación atómica Cr/P disminuye al aumentar el contenido total a pesar de que las proporciones de Cr:P másicas se mantiene igual en todos los catalizadores. Esto indica que al aumentar el contenido hay una



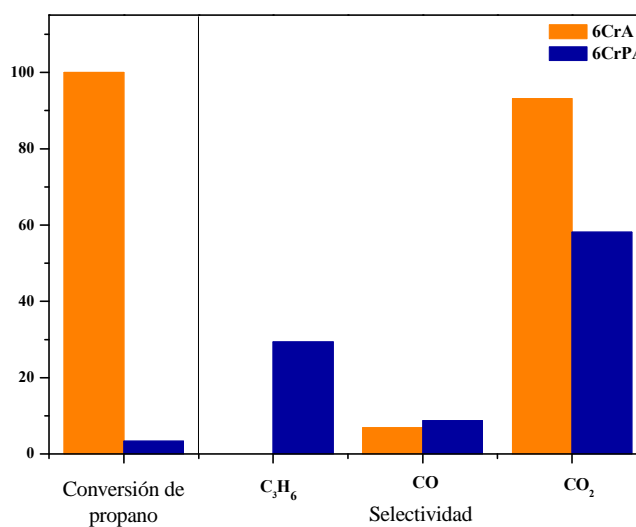
segregación en la superficie de las especies de P y una pérdida de Cr en la superficie con el contenido.

#### **6.2.1.2. Medidas de actividad catalítica en ODH de propano**

Se llevó a cabo un estudio de la actividad de algunos de los catalizadores para la reacción de ODH de propano; en concreto se probaron los catalizadores 6CrA y 12CrPA. Ambos poseen el mismo contenido en óxido de Cr (ambos tienen 6 átomos de Cr/nm<sup>2</sup> de alúmina) diferenciándose únicamente en que uno de ellos contiene además una cantidad equivalente de átomos de P. Así, se compara el efecto de la presencia de P en la actividad. La Tabla 6.4 y la Figura 6.4 muestran los resultados de actividad obtenidos. Se observa que 6CrA es sólo activo a la combustión total, mientras que la adición de P en 12CrPA modifica la actividad del catalizador haciendo que sea más selectivo a la formación de propileno para una conversión dada.

**Tabla 6.4.** Resultados de actividad de los catalizadores 6CrA y 12CrPA a 250°C y 300°C respectivamente. (Condiciones de reacción: 300 mg catalizador; flujo total 90 ml/min; proporción molar  $C_3H_8:O_2:He = 1:12:8$ )

Catalizador	% Conversión de $C_3H_8$	% Selectividad		
		$C_3H_6$	CO	$CO_2$
6CrA	100	6.9	93.1	0
12CrPA	3.4	8.8	58.2	29.4

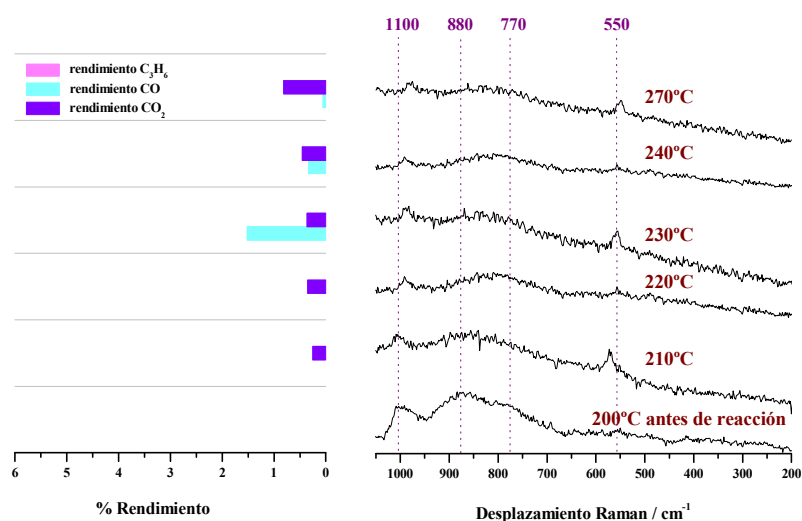


**Figura 6.4.** Valores de conversión total de propano y de selectividad a los productos de reacción propileno, CO y  $CO_2$  para los catalizadores 6CrA y 12CrPA a 250°C y 300°C respectivamente. (Condiciones de reacción: 300 mg catalizador; flujo total 90 ml/min; proporción molar  $C_3H_8:O_2:He = 1:12:8$ )

### **Espectroscopia Raman-GC Operando**

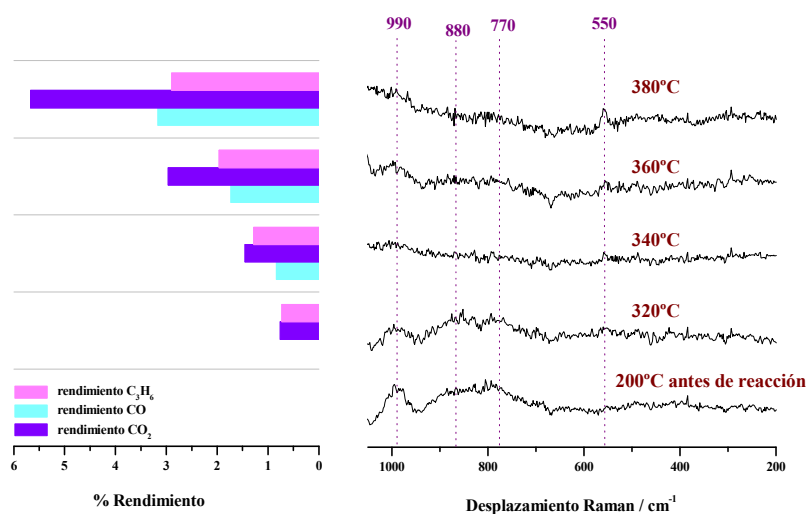
Las Figuras 6.5 y 6.6 presentan los resultados obtenidos a partir de los experimentos Raman-GC Operando de ODH de propano con los catalizadores 12CrA y 24CrPA. En la parte derecha de estas figuras se muestran los espectros Raman adquiridos durante la reacción catalítica a las temperaturas indicadas. En la parte izquierda se pueden ver los resultados de actividad catalítica (valores de rendimiento) obtenidos simultáneamente durante reacción junto con los espectros Raman.

En el caso de 12CrA (Figura 6.5) se puede apreciar que las bandas Raman de las especies superficiales de óxido de cromo a 1010, 880 y 770  $\text{cm}^{-1}$  se hacen muy débiles y apenas son visibles al calentar hasta 210°C en reacción. Además, a esta misma temperatura se observa la aparición de una nueva banda a  $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$  indicando la formación de cristales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  durante la reacción.



**Figura 6.5.** Estudio Raman-GC Operando del catalizador 12CrA.  
(Condiciones de reacción: 200 mg catalizador; flujo total 60 ml/min; proporción molar  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{He} = 1:12:8$ )

Los espectros obtenidos en el experimento operando de 24CrPA (Figura 6.6) son cualitativamente parecidos a los obtenidos con 12CrA, sin embargo se observa que la banda Raman a  $550\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a agregados de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , aparece a una temperatura más alta:  $380^\circ\text{C}$ . Es decir, la segregación de las especies de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  requiere una temperatura  $170^\circ\text{C}$  más alta. Por tanto, parece que la presencia de P estabiliza las especies dispersas de óxido de Cr.



**Figura 6.6.** Estudio Raman-GC Operando del catalizador 24CrPA.  
(Condiciones de reacción: 200 mg catalizador; flujo total 60 ml/min; proporción molar C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>:He = 1:12:8)

### 6.2.2. Discusión

Estudios previos demuestran que los catalizadores oxidados de óxido de cromo/alúmina contienen cromo en los estados de oxidación Cr<sup>6+</sup>, Cr<sup>5+</sup> y Cr<sup>3+</sup> (9 y referencias contenidas allí). Se sabe que la naturaleza de las especies de Cr que se forman al depositar óxido de Cr sobre un soporte depende de varios factores tales como la naturaleza del soporte, el contenido del óxido de Cr, el grado de hidratación del catalizador y la temperatura de calcinación (3, 10-16). En el

estudio presente se observa que la presencia de un aditivo como el P también puede influir en la distribución y estructura de las especies de Cr.

#### **6.2.2.1. Estructura de catalizadores sin P (xCrA)**

Los espectros Raman de las muestras del grupo xCrA indican que los catalizadores con bajo contenido (3CrA y 6CrA) presentan especies de óxido de Cr que se encuentran sobre la superficie del soporte como óxidos superficiales amorfos, presentando un grado variable de polimerización, como se puede observar por la presencia de las bandas a 1010 cm<sup>-1</sup> (Cr=O), 890 cm<sup>-1</sup> y 770 cm<sup>-1</sup> (correspondientes a enlaces de especies superficiales poliméricas). En las muestras con mayor contenido (12CrA y 24CrA) ya se observa la presencia de la banda a 550cm<sup>-1</sup> correspondiente a agregados de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esta banda es muy débil en la muestra 12CrA), indicando que se ha superado el límite de dispersión en la superficie de la alúmina. Estas tendencias también se observan por DRX donde para 3CrA y 6CrA solo se ven los picos anchos correspondientes a la alúmina y en 12CrA se detectan picos débiles de cristales de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales son más intensos en la muestra 24CrA. Es interesante resaltar que la fase cristalina, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no se presenta en su estado de oxidación más alto (tal como suele pasar con los óxidos soportados de V, Mo, W). Esto es debido a que, en estas condiciones (temperaturas inferiores a 200 °C), el óxido de Cr<sup>6+</sup>, CrO<sub>3</sub>, no es estable y se reorganiza para formar cristales de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que es la estructura más estable (8). Los resultados de UV-Vis DRS indican que a bajos contenidos (3CrA y 6CrA) las especies superficiales de óxido de Cr se presentan como especies de Cr<sup>6+</sup>, mientras que al aumentar el contenido se distinguen las bandas correspondientes a especies de Cr<sup>3+</sup> asignadas a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por tanto, a bajos contenidos, antes del límite de dispersión, las especies predominantes son los óxidos de Cr superficiales con estado de oxidación 6+, los cuales están anclados a la superficie de la alúmina,

probablemente por puentes Al-O-Cr y constituidas por especies monoméricas y poliméricas con simetría Td. Estos resultados están en línea con estudios previos llevados a cabo con este tipo de sistemas (8,17,18).

#### **6.2.2.2. Estructura de catalizadores con P (xCrPA)**

Al añadir P como aditivo, el panorama cambia. Los espectros Raman de los catalizadores de la serie xCrPA muestran que la banda Raman correspondiente al enlace Cr=O (que en la serie xCrA aparece a  $1010\text{cm}^{-1}$ ) se desplaza a frecuencias menores, desde  $1010\text{ cm}^{-1}$  (en serie xCrA) hasta  $990\text{cm}^{-1}$ , es decir, la presencia de P debilita el doble enlace Cr=O. Este efecto demuestra que el fósforo interacciona con las especies superficiales de óxido de Cr. Además, se pierde la banda Raman a  $770\text{ cm}^{-1}$ , asociada a vibraciones O-Cr-O, lo cual sugiere que la presencia de P afecta a las especies superficiales de Cr y disminuye su grado de agregación ó polimerización. Sin embargo, no se observan bandas nuevas que correspondan a ninguna fase nueva mixta de Cr-P-O (lo cual es corroborado por DRX donde no se observan picos nuevos de ninguna fase mixta Cr-P-O). Los espectros UV-Vis presentan las bandas a 230, 260 y una banda que se va desplazando de 350-380 nm a medida que aumenta el contenido total. Estas bandas a 230 y 350-380 nm se parecen a las bandas de especies superficiales en forma de  $\text{Cr}^{6+}$  desplazadas, debido probablemente a distorsiones en la simetría por a la presencia del P. Se sabe que alrededor de 260 nm, además de la banda de  $\text{Cr}^{6+}$ , hay una banda de transferencia de carga debida especies de  $\text{Cr}^{3+}$ . Aunque en estas muestras no se observa presencia de  $\text{Cr}^{3+}$  en forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sí se sabe por XPS que hay especies de  $\text{Cr}^{3+}$  no cristalinas. La intensidad de la banda a 260 nm aumenta respecto de la banda a 230 nm a medida que aumenta el contenido total de óxidos soportados, al igual que aumenta la relación atómica de  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  observado por los datos de XPS, por tanto es razonable suponer que la banda a

260 nm en estos espectros debe corresponder a las especies de Cr<sup>3+</sup> no pertenecientes a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Es de destacar que en ninguno de los catalizadores xCrPA aparece la banda Raman a 550cm<sup>-1</sup> de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristalino; tampoco aparecen los picos correspondientes a los cristales en los difractogramas de rayos X de esta serie y los espectros UV-Vis de los catalizadores dopados indican también la ausencia de las bandas de Cr<sup>3+</sup> pertenecientes a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el grupo xCrA se había observado que el límite de dispersión se alcanza en 12CrA, sin embargo, al comparar con 24CrPA, se observa que aun conteniendo el mismo número de átomos de Cr/nm<sup>2</sup>, hay una ausencia de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (DRX, Raman, UV-Vis), y por tanto parece razonable afirmar que *la inclusión de P retarda la formación de los agregados de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*.

Los resultados obtenidos por XPS con los catalizadores 3CrA, 6CrPA, 12CrPA y 24CrPA muestran que el Cr se presenta en dos estados de oxidación, Cr<sup>3+</sup> y Cr<sup>6+</sup> (coincidiendo con UV-Vis) y que al aumentar el contenido total del óxido soportado, la proporción Cr<sup>3+</sup>:Cr<sup>6+</sup> se va igualando a la unidad, indicando que la presencia del P estabiliza los sitios más reducidos de Cr. Esto último, combinado con el hecho de que al aumentar el contenido en los catalizadores que se encuentran dopados con P, no se forman cristales de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr<sup>3+</sup>) (DRX, Raman) indica que la presencia de P favorece la formación de especies de óxido de Cr<sup>3+</sup> no cristalinas. Además, el hecho de que la relación de átomos de Cr/Al aumente linealmente con el contenido conlleva que la presencia de P favorece la dispersión del Cr en la superficie de la alúmina. Estudios previos llevados a cabo por Cavani et al. (8) confirman que en los sistemas de Cr-Al se han detectado especies de Cr<sup>3+</sup> por análisis químico que están presentes en forma distinta a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristalino.



Por tanto los resultados de caracterización muestran que el P y el Cr interaccionan sin llegar a formar una fase mixta de Cr-P-O y que la presencia de P favorece la presencia de especies reducidas de Cr ( $\text{Cr}^{3+}$ ) en forma no cristalina. La Tabla 6.5 resume la información proporcionada por las diferentes técnicas.

**Tabla 6.5.** Resumen de la información principal deducida de las técnicas de caracterización con los catalizadores mixtos Cr-P,  $x\text{CrPA}$ .

DRX	Raman	UV-Vis	XPS
No se forma ninguna fase mixta Cr-P			
Se retarda la formación de agregados de $\text{Cr}_2\text{O}_3$			
		Coexisten especies de $\text{Cr}^{3+}$ y $\text{Cr}^{6+}$	
Se favorece la presencia de especies reducidas de Cr ( $\text{Cr}^{3+}$ ) en forma no cristalina			
Hay una interacción Cr-P ya que el doble enlace $\text{Cr}=\text{O}$ se debilita a pesar de que no se detectan fases mixtas nuevas.			

La Figura 6.7. resume de manera esquemática las estructuras que aparecen en los catalizadores en función del contenido y de la incorporación de P.



**Figura 6.7.** Esquema de las fases presentes en el soporte en función del contenido de óxido de cromo y presencia de P.

### **6.2.2.3. Relación estructura-actividad**

Los resultados de actividad muestran que en ausencia de P (Figura 6.4), el catalizador 6CrA sólo es activo a combustión para el ODH de propano, obteniendo como productos CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CO. Sin embargo la adición de P en 12CrPA mejora la selectividad a propileno. El hecho de que el P estabilice más los sitios de Cr<sup>3+</sup> (XPS, Tabla 6.3) podría ser la causa de que la selectividad hacia la formación de propileno aumente. Teniendo en cuenta que por un lado 6CrA es más activo que 12CrPA, conteniendo ambos el mismo número de átomos de Cr por nm<sup>2</sup> de alúmina, y que la presencia de P estabiliza las especies de Cr<sup>3+</sup> indica que el P debe estar afectando el sitio activo en esta reacción y que la mayor selectividad está relacionada con la presencia de especies de Cr<sup>3+</sup> dispersas, en línea con estudios llevados a cabo por Cavani et al. en el caso de DH de propano (8).

Los experimentos de Raman-GC operando permiten observar el comportamiento de los catalizadores en el momento mismo de la reacción. El experimento llevado a cabo con el catalizador 12CrA (Figura 6.5) muestra que aunque el catalizador fresco solo presenta las bandas Raman correspondientes a óxidos superficiales aislados de Cr y una banda muy débil a 550 cm<sup>-1</sup> correspondiente a microcristales de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (observado también por DRX, Figura 6.1), durante reacción, a 210°C aparece una banda más intensa a 550cm<sup>-1</sup> indicando que los óxidos de Cr se segregan durante la reacción para formar cristales de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se sabe que la dispersión de los óxidos soportados se ve afectada por la reactividad de la fase gaseosa. Los óxidos soportados típicos de V, Mo, W y Cr tienden a perder dispersión bajo condiciones reductoras. Durante la operación redox los óxidos soportados son sometidos a ciclos de oxidación/reducción que eventualmente disminuyen el grado de dispersión de los óxidos soportados. Este efecto es tanto más importante cuanto más reducible es el

óxido soportado. De esta manera, se puede observar en los espectros Raman que, hay una pérdida de dispersión importante de los óxidos de cromo superficiales durante el ODH de propano a pesar del exceso de oxígeno que existe en la alimentación, lo cual se puede relacionar con una reducción de estas especies superficiales durante la reacción. Además, en ningún momento se observa la formación de propileno como producto.

El panorama cambia cuando se lleva a cabo el mismo experimento con el catalizador 24CrPA (que tiene el mismo contenido en Cr que 12CrA pero dopado con P) (Figura 6.6). Las diferencias que se observan respecto de 12CrA son que, por un lado, se produce propileno en el proceso y por otro lado, la banda a  $550\text{cm}^{-1}$  correspondiente a cristales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aparece a una temperatura mucho más alta ( $380^\circ\text{C}$  frente a  $210^\circ\text{C}$  de 12CrA). La formación de fases segregadas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se da a una temperatura  $170^\circ\text{C}$  superior que en el caso del 12CrA. Esto indica que efectivamente, tal como ya se había observado en los espectros Raman de los catalizadores frescos, la presencia de P estabiliza las especies dispersas de óxido de cromo y retarda la formación de las fases segregadas de óxido de cromo durante reacción.

Por tanto, parece que el P interacciona con las especies de óxido de Cr superficiales y esta interacción Cr-P es la que debilita el doble enlace  $\text{Cr}=\text{O}$ . Estudios llevados a cabo por Singh et al. (19) con catalizadores de óxidos de V soportados en óxido de titanio, afirman que las fases V-P-O se forman a recubrimientos superiores al límite de dispersión, pero por debajo del límite de dispersión únicamente se observa una interacción fuerte V-P, la cual debilita el enlace  $\text{V}=\text{O}$ , lo cual es una tendencia parecida a la que ocurre en el sistema estudiado aquí, diferenciándose únicamente en que en este sistema las fases Cr-P-O no se forman tampoco a recubrimientos superiores al límite de dispersión; si

bien los resultados evidencian una interacción Cr-P (Raman, UV-Vis, XPS). A su vez, el P retarda la formación de cristales segregados de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta formación de fases segregadas en los sistemas de óxidos soportados depende de su reducibilidad y de su movilidad y probablemente ambos factores estén influidos por el P y su interacción con el Cr. Esto hace que el sistema se vuelva más selectivo a la formación de propileno y más resistente a la desactivación por pérdida de dispersión y formación de fases segregadas. Es probable que la movilidad se vea disminuida por la presencia de P ya que XPS sugiere un aumento de la segregación de P en la superficie. La fuerte interacción entre P y Cr debe fomentar un grado importante de interpenetración de ambos componentes; esto debe limitar la agregación de las especies de cromo, actuando las especies de P como ‘islotas separadores’ los cuales podrían impedir la movilidad de las fases de Cr. Este comportamiento es parecido al observado por Idrissi et al. (20) en sus estudios de catalizadores de óxido de cromo soportados en TiO<sub>2</sub> para ODH de etano; en este trabajo se observa que la presencia de P en el sistema Cr/TiO<sub>2</sub> aumenta la actividad y la selectividad hacia etileno, lo cual se atribuye a la formación de fosfatos y clusters de iones Cr<sup>3+</sup>. También atribuyen la mejora en el comportamiento catalítico al hecho de que el P estabiliza las especies de Cr<sup>3+</sup> octaédricas y ajusta adecuadamente las propiedades ácidas de la superficie activa. La estabilización de especies de Cr<sup>3+</sup> es consistente con la debilitación del enlace Cr=O, observado por espectros Raman.

En resumen, el dopaje de P en los sistemas de óxido de cromo soportado en alúmina tiene dos efectos, por un lado, el P estabiliza estructuralmente las especies de óxidos de cromo superficiales y con estado de oxidación Cr<sup>3+</sup>, y por otra parte reduce la movilidad de las especies superficiales de Cr, minimizando así la desactivación por formación de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, haciendo que el sistema se vuelva más

selectivo a la formación de propileno y más resistente a la desactivación por pérdida de dispersión y formación de fases segregadas.

---

### 6.3. Conclusiones

---

\* La presencia de P hace que el catalizador de óxido de cromo soportado en alúmina sea más selectivo a la formación de propileno. La ausencia de P favorece la combustión.

\* No se forma ninguna fase mixta Cr-P-O, por tanto el P modifica la actividad catalítica mediante una influencia en los sitios de Cr superficiales estabilizando la presencia de especies de  $\text{Cr}^{3+}$ .

\* La presencia de P retarda la sinterización de las especies superficiales de cromo en cristales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

\* La presencia de P debilita el doble enlace  $\text{Cr}=\text{O}$ , posiblemente por la estabilización de especies de  $\text{Cr}^{3+}$ .

---

## **Bibliografía**

---

1. R. L. Puurunen, B. M. Weckhuysen, J. Catal. 210 (2002) 418.
2. M. Cherian, R. Gupta, M. S. Rao, G. Deo, Catalysis Lett. 86 (2003) 179.
3. A. Iannibello, S. Marengo, P. Tittarelli, G. Morelli, A. Zecchina, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 80 (1984) 2209.
4. G. C. Allen, M. T. Curtis, A. J. Hooper, P. H. Tucker, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1973) 1675.
5. J. H. Scofield, J. Electron Spectrosc. 8 (1976) 129.
6. R. A. Schoonheydt en "Characterization of Heterogeneous Catalysts" (F. Delannay, Ed.), p. 125. Dekker, New York, 1984.
7. C. P. Poole, J. F. Itzel, J. Chem. Phys. 3 (1963) 3445.
8. F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifiro, A. Bartolini, D. Ghisletti, R. Iezzi, A. Santucci, G. Del Piero, J. Catal. 158 (1996) 236.
9. R. L. Puurunen, B. G. Beheydt, B. M. Weckhuysen, J. Catal. 204 (2001) 253.
10. F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, J. Mol. Catal. 46 (1988) 173.
11. M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, J. A. Moulijn, F. Kapteijn, J. Mol. Catal. 60 (1990) 83.
12. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, D. J. Stufkens, A. Oskam, J. A. Moulijn, F. Kapteijn, J. Mol. Catal. 80 (1993) 209.
13. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, J. Phys. Chem. 6 (1992) 5008.
14. D. S. Kim, J. M. Tatibouet, I. E. Wachs, J. Catal. 136 (1992) 209.
15. M. Richter, P. Reich, G. Öhlmann, J. Mol. Catal. 46 (198) 79.
16. M. I. Zaki, N. E. Fouad, J. Leyrer, H. Knözinger, Appl. Catal. 21 (1986) 2209.
17. M. Cherian, M. S. Rao, W. T. Yang, J. M. Jehng, A. M. Hirt, G. Deo.
18. G. Neri, A. Pistone, S. De Rosi, E. Rombi, C. Milone, S. Galvano, Appl. Catal. A: Gen. 260 (2004) 75.
19. R. P. Singh, M. A. Bañares, G. Deo, J. Cat. 233 (2005) 388.

20. J. E. Idrissi, M. Kacimi, F. Bozon-Verduraz, M. Ziyad, *Catalysis Lett.* 56 (1998) 221.





## 7. Conclusiones

*En el caso del estudio de los catalizadores mixtos de óxidos de Mo-V soportados de  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .*

1) Al mezclar los óxidos de Mo y V soportados en alúmina, los sitios de Mo promocionan la reactividad en estado sólido de los sitios de Al del soporte alúmina a altos contenidos de óxidos soportados, facilitando su migración a la fase soportada y reaccionando con las especies de Mo y V y formando  $AlVMoO_7$  y  $Al_2(MoO_4)_3$ .

2) Las fases mixtas ( $AlVMoO_7$  y  $Al_2(MoO_4)_3$ ) están estrechamente ligadas y se forman a costa de los óxidos  $MoO_3$  y  $V_2O_5$ , viéndose favorecidas a contenidos de óxidos soportados que superen el límite de dispersión y a relaciones atómicas Mo/V cercanas a la unidad, con una máxima interacción entre Mo-V-Al.

3) Tanto al aumentar el contenido total de óxidos soportados, como a proporciones Mo/V extremas, aumenta la formación de fases puras ( $MoO_3$  y  $V_2O_5$ ) sobre el soporte y disminuye el número de sitios expuestos.

4) Se han asignado por primera vez en esta Tesis las bandas Raman de  $AlVMoO_7$ , a 760, 230 y 203  $cm^{-1}$ , y presentan una sección Raman baja.

5) El óxido de Mo-V soportado en alúmina presenta esencialmente propiedades estructurales parecidas al sistema másico de óxido de Al-V-Mo.

6) El sistema de óxido de Mo-V soportado en alúmina presenta esencialmente propiedades rédox que parecen asociadas a la presencia de la fase  $\text{AlVMoO}_7$ , tal como muestra los perfiles de TPSR de metanol.

7) La fase  $\text{V}_2\text{O}_5$  proporciona especies superficiales dispersas de óxido de vanadio ( $\text{VO}_x$ ) durante la reacción en presencia de fases Mo-V-Al-O.

8) La actividad en ODH de propano está relacionada con la distribución de fases, de manera que a mayores poblaciones relativas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{AlVMoO}_7$ , más activo es el catalizador, y por lo contrario,  $\text{MoO}_3$  se presenta asociado a los catalizadores menos activos.

9) La fase  $\text{AlVMoO}_7$  parece asociada a la obtención de mayor rendimiento a propileno, mientras que la fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  parece asociada a una mejora de selectividad por eliminación de centros ácidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

10) El catalizador óptimo que recoge las mejores propiedades de rendimiento y selectividad hacia propileno es aquél que presenta proporciones intermedias Mo:V que dan lugar a la formación de la menor proporción de fases puras  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  y donde se maximizan las fases mixtas  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

*En el caso del estudio de los catalizadores de Mo+aditivos de bajo contenido en óxidos soportados.*

11) Por debajo del contenido de monocapa, no existe interacción estructural ni sinergia entre los óxidos de Mo y V soportados, sino que cada óxido contribuye de modo independiente a la actividad en ODH de propano. Se observa una mejora en la selectividad hacia la formación de propileno, la cual se atribuye a la menor exposición de los sitios ácidos de la alúmina, los cuales se encuentran recubiertos por las especies de óxido de molibdeno.

12) En el grupo  $5\text{Mo}_4\text{aditivo}_1\text{A}$ , los aditivos ácidos, P y W no afectan a la estructura de los óxidos superficiales de molibdeno, y afectan al comportamiento catalítico mediante su contribución a la actividad debido a su grado de acidez.

13) El aditivo alcalino Na, modifica la estructura electrónica de las especies de óxidos superficiales de molibdeno, pero no varía su grado de dispersión, de manera que las distorsiones causadas hacen que los sitios activos sean menos rédox activos, pero más selectivos hacia la formación de propileno.

14) El aditivo Cr se coordina estructuralmente con las especies de óxido de molibdeno, formando una fase mixta que influye en la actividad de ODH de propano causando una bajada de la conversión y la selectividad.

15) El grupo de aditivos Fe, Co, Ni, no afectan a la estructura de los óxidos de molibdeno superficiales, pero sí influyen en la naturaleza del soporte, y, por ende, en la actividad en ODH de propano, demostrando que la naturaleza del

## **Conclusiones**

---

soporte es un factor importante en la actividad catalítica y que se debe evaluar al diseñar catalizadores.

*En el caso de los estudios realizados con el sistema de catalizadores de óxido de Cr-P.*

16) La presencia de P hace que el catalizador de óxido de cromo soportado en alúmina sea más selectivo a la formación de propileno. La ausencia de P favorece la combustión.

17) No se forma ninguna fase mixta Cr-P-O, por tanto el P modifica la actividad catalítica mediante una influencia en los sitios de Cr superficiales estabilizando la presencia de especies de  $\text{Cr}^{3+}$ .

18) La presencia de P retarda la sinterización de las especies superficiales de cromo en cristales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

19) La presencia de P debilita el doble enlace  $\text{Cr}=\text{O}$ , posiblemente por la estabilización de especies de  $\text{Cr}^{3+}$ .





---

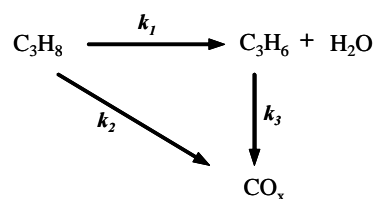
## **1.1. Introduction**

---

Light olefins, such as ethane, propene and butenes, constitute the primary building blocks in the chemical process industries for the production of a wide variety of important products (1). The increasing use of alkenes in the polymer and petrochemical industry and the relative decrease in their production has led to an increasing global demand for light alkenes and their consequent shortage. These alkenes are currently produced by the steam cracking of hydrocarbons, fluid catalytic cracking (FCC) of gas oil and catalytic dehydrogenation (DH) of alkanes. However, these processes require relatively large capital investments as well as high operating costs due to their endothermic nature and the faster deactivation of the catalysts due to coke deposition. In particular, the catalytic dehydrogenation of alkanes is also limited by thermodynamic constraints on alkane conversion as it is an endothermic equilibrium reaction. Consequently, these processes become insufficient to meet the growing demand of alkenes.

Several alternative processes with relatively lower energy requirements have been proposed to meet this demand. Of these, the oxidative dehydrogenation (ODH) of alkanes has been recognized as a potential economic alternative to transform low-value alkanes into the high-value alkenes. The alkane ODH is an irreversible reaction that takes place in the presence of oxygen producing alkene and water, which makes the reaction exothermic, thereby avoiding the thermodynamic limitations of a reversible dehydrogenation process (2-15). This exothermicity allows the ODH process to operate at relatively lower temperatures than those used for dehydrogenation reactions. Furthermore, the presence of oxygen minimizes the coke formation on the catalysts, thereby avoiding the frequent catalyst regeneration. However, achieving high alkene selectivities or

yields in catalytic alkane ODH is extremely challenging since the desired product, the alkene, is an intermediate product in the process and it readily oxidizes further to the thermodynamically stable carbon oxides (CO and CO<sub>2</sub>) and other oxygenated products (acid, anhydrides, aldehydes) since the alkenes are more active than the parent alkanes (15). The extent of such side reactions increases with increasing conversion. Furthermore, the other disadvantage of the alkane ODH process is the existence of an explosive mixture of hydrocarbon and oxygen. The basic scheme of propane ODH is:



The mixture of hydrocarbon and oxygen is explosive, and therefore special attention must be paid in designing the experiments and catalysts in such a way as to avoid such conditions.

Several types of catalysts have been examined in the literature for alkane ODH reaction, mostly, based on the non-reducible and reducible oxides (typically transition metal oxides). In particular, the ethane ODH was studied over non-reducible oxides such as halide and/or alkali promoted alkaline-earth and rare-earth oxides (e. g. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO) at temperatures greater than 873 K (16-19). These materials have shown high ethene selectivity and productivity but they also show several drawbacks (high temperature operation, homogeneous-heterogeneous mixed mechanism and low stability of the catalysts) that limit their applicability for ODH reactions.



The reducible oxides such as bulk and supported transition metal oxides have been studied extensively for alkane (ethane and propane) ODH reaction. Typically these are vanadium oxide-based catalysts. In the case of bulk catalysts, in 1978, Thorsteinson et al. presented one of the best catalysts for ethane ODH, which consisted in a bulk mixed Mo-V-Nb oxide which proved to be efficient working at relatively low temperatures (20). This work caused a growing interest in the study of a great variety of mixed metal oxides which have been carried out using combinatorial methods (21). Lopez Nieto et al. have developed a bulk mixed catalyst based in mixed Mo-V-Te-Nb oxides, which exhibit a yield of about 75% to ethylene at low reaction temperatures (350-400°C). The improved activity of these catalysts has been related to the presence of an orthorhombic multi-functional  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ) phase (22). However, the majority of the bulk mixed transition metal oxides have been applied to the ethane ODH reaction to obtain ethylene (20, 22-25) and to the reaction of oxidation of propane to obtain acrylic acid (26-36).

The supported metal oxides show completely different catalytic and electronic properties compared to the bulk metal oxides ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (7, 9, 12, 37). The catalytic performance of these oxides is enhanced dramatically when they are mixed or supported on other larger surface area metal oxides (2, 7-14, 37, 38). The most commonly employed supports are  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{SiO}_2$ . Recently, these supported metal oxide catalysts have received significant interest due to their high mechanical strength, better thermal stability and larger surface area. Supported vanadium, molybdenum and chromium oxide catalysts, have been found to be the most active and selective systems for alkane ODH reactions (2, 7-14, 37-56) and are therefore commonly used.

Most of these studies were aimed to determine the structure-activity relationships for the alkane ODH reactions over supported metal oxide catalysts. Various characterization techniques such as XRD, Raman, FTIR, XPS, TPR, ESR and UV-Vis-DRS have been employed *ex-situ* and *in-situ* to elucidate the molecular structure of different surface metal oxide species present on the oxide support (12, 20, 21, 40). It has been observed that the coordination of the surface metal oxide species and the interaction energy of the surface species and support depend on the specific metal oxide, its surface coverage and the specific oxide support. Correlating the structure and reactivity of the supported metal oxide catalysts reveals that the dispersed surface metal oxide species are the active phases responsible for the alkane oxidation activity (12).

Several reaction pathways have been proposed to describe the alkane ODH reaction kinetics and to investigate the reaction mechanism. Some of these studies have shown that the alkane ODH reaction follows the classical redox cycle or Mars van Krevelen (MvK) reaction model over reducible metal oxide catalysts (58 and references therein). The MvK reaction sequence suggests that the reducible oxide catalyst operates in two steps for alkane oxidation. In the first step, the alkane molecule reacts with the lattice oxygen of the catalyst to form the products and in the second step the lattice oxygen of the catalysts is replenished by the gas phase oxygen to complete the redox cycle (59):



The rate determining step for this reaction is related to the activation of the C-H bond in the hydrocarbon molecule; however, the details of this activation

are still under debate. The nature of the catalyst along with its redox and acid properties, affect the oxidation reaction mechanism. The steps required for the oxidative dehydrogenation of propane are the following:

- 1) Weak adsorption of propane molecule by interaction with the lattice oxygen ( $O^*$ ).



- 2) Activation of the C-H bond by abstraction of a H atom from the adsorbed propane, using the neighbouring oxygen atom.



- 3) Propylene desorption by removal of a hydroxile group.



- 4) Recombination of the OH groups to form water and reduced M centres (\*)



- 5) Reoxidation of M centres via  $O_2$  dissociative chemisorption.



In this scheme,  $O^*$  represents an oxygen that comes from the lattice of the supported metal oxide;  $M$  represents the metal;  $OH^*$  is a hydroxile group in  $M-O-H$ ;  $C_3H_7O^*$  represents an adsorbed propile group that is linked to the metal by an oxygen atom ( $M-O-C_3H_7O^*$ ) and  $*$  represents a surface vacancy which is associated to a  $M^{n+}$  atom in the  $MO_x$  lattice.

Isotopic labelling studies for the propane ODH reaction over  $ZrO_2$ -supported vanadium and molybdenum oxides (45, 60) and  $Al_2O_3$ -supported  $VCrMnXO_x$  mixed oxide (61) confirmed that the reaction kinetics are consistent with a Mars van Krevelen reaction sequence.

---

## **1.2. Structure of Supported Metal Oxide Catalysts**

---

Supported metal oxide (vanadia, molybdena and chromia) catalysts are formed by depositing the metal oxide phase onto a high surface oxide support (e. g.  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ , etc.) (12). Supported metal oxide catalysts find numerous applications in partial oxidation reactions (9, 12). The main factors that are proposed to control the activity and selectivity of supported metal oxides are: the molecular structures, oxidation states and stability of the surface metal oxide phase and the surface metal oxide-support effect (9, 12, 37, 38). The presence of modifiers also affects the structure and reactivity of the supported metal oxide catalysts by altering their redox and acid-base properties (7, 11, 12).

Various characterization techniques have been employed to elucidate the molecular structures and oxidation states of the surface metal oxide species present on different oxide supports. The most extensively used techniques are Raman spectroscopy (62-96), infrared spectroscopy (IR) (96-100), X-ray

photoelectron spectroscopy (XPS) (91, 94, 101, 102), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) (88, 90, 92, 93, 103-105), electron paramagnetic resonance (EPR) (100, 106-109), X-ray absorption fine structure spectroscopy (XAFS) (85, 88, 89, 110), solid state nuclear magnetic resonance (NMR) (91, 111-116). In particular, Raman spectroscopy is a powerful characterization tool for providing molecular level information under ex-situ and in-situ conditions (temperature and pressure) and can discriminate between different metal (V, Mo, Cr) oxide coordination environments and bond lengths (12, 57, 95). These techniques reveal that the surface metal oxide species, in general, essentially exist in three states on the oxide supports: monomeric or isolated metal oxide species, polymeric metal oxide species and three-dimensional metal oxide crystallites. They also revealed that the molecular structure and oxidation states of the surface metal oxide species are strongly dependent on the kind of environment (moisture, temperature, oxidizing and reducing gases). At this point it is convenient to point out to important aspects which must be considered related to the structure of the supported transition metal oxide catalysts: i) use of the term “monolayer”; and ii) influence of synthesis methods.

### **Monolayer Coverage of Supported Metal Oxide Catalysts**

Monolayer surface coverage is defined as the maximum amount of amorphous or two-dimensional metal oxide phase that is possible to be in contact with the oxide support under fully oxidized conditions (12, 57, 117) without the formation of segregated three-dimensional metal oxide phases. The content of this monolayer is more properly understood as the “dispersion limit”: The surface species are stabilized by their interaction with the hydroxile groups of the support. Merely geometric considerations would not supply a correct estimation of the dispersion limit due to the fact that these wouldn't take into account the chemical

stabilization of the surface species. The “monolayer” could be quantified experimentally by XRD, however this technique requires big domains of at least 4 nm, to be able to detect them. On the other hand, Raman spectroscopy is sensitive to a minimum amount of regular crystalline phases, allowing the determination of the dispersion limit very accurately and with great precision. From the V–O bond length of crystalline  $V_2O_5$ , the estimated two-dimensional polyvanadate oxide layer and isolated monomeric vanadium oxide layer corresponds to a surface density of 10 and 2.5 V atoms/nm<sup>2</sup>, respectively (12, 57). Monolayer surface coverage of the vanadia overlayer on different oxide supports determined from Raman spectroscopy measurements was found to be around 7-8 atoms/nm<sup>2</sup> (12, 57, 118), corresponding to the existence of dispersed surface monomeric and polymeric oxide species. The same monolayer surface  $VO_x$  coverage was found for different oxide supports ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ) with the exception of silica supported vanadia, which exhibited a maximum surface coverage of only 0.7 V atoms/nm<sup>2</sup>.

The monolayer surface coverage for supported molybdenum oxide catalysts from Raman spectroscopy was found to be 4.6 Mo atoms/ nm<sup>2</sup> on all the oxide supports ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ), with the exception of  $SiO_2$  (85, 46).

The monolayer surface coverage for supported chromium oxide catalysts was found to be 4.6 Cr atoms/ nm<sup>2</sup> on  $Al_2O_3$ , 6.6 Cr atoms/ nm<sup>2</sup> on  $TiO_2$ , 9.0 Cr atoms /nm<sup>2</sup> on  $ZrO_2$  and 0.6 Cr atoms/ nm<sup>2</sup> on  $SiO_2$ . The determination of the monolayer surface coverage for  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  supported chromia catalysts is difficult due to the fact the  $Cr_2O_3$  crystallite Raman bands at 550 cm<sup>-1</sup> overlap with the  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  support Raman bands (57).

### **Influence of Synthesis Methods**

Ambient and in-situ studies by Machej et al. (65) on  $\text{TiO}_2$ -supported vanadia and molybdena catalysts, which are prepared by different synthesis methods, reveal that all supported metal oxide (vanadia and molybdena) catalysts were found to contain essentially the same metal oxide configurations after prolonged calcination treatments. These results suggest that the preparation method seems to have no influences on the local coordination environment of supported metal oxides. However, it does influence the amount of supported metal oxide, which can be deposited on a particular oxide support without the formation of bulk metal oxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ) i.e. it influences the monolayer coverage (37, 65). Thus, the preparation method may affect the surface metal oxide dispersion; it has been observed that the catalysts prepared by the incipient wetness impregnation method show a higher surface dispersion than the catalysts prepared by aqueous impregnation.

In the following sections, the structure of surface metal oxide species present on an oxide support under different environments will be discussed.

#### ***1.2.1. Structure of Surface Hydrated Metal Oxide Species***

Surface metal oxide species (vanadia, molybdena and chromia) present on an oxide support are hydrated under ambient conditions (room temperature and ambient air) (57, 62-73). Under such conditions, an extensive salvation of the surface metal oxide species takes place and they are present in a thin aqueous film that corresponds to multiple monolayers of moisture (63, 69, 95). Therefore, the molecular structures of hydrated supported metal oxides correspond to that of aqueous solution. Many structural characterization studies, in particular, Raman

spectroscopy, were able to discriminate between the different kinds of hydrated surface metal oxide species present as a function of the specific oxide support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{SiO}_2$ ) and metal oxide loading (63, 69, 95). It was found that the molecular structures of the hydrated surface metal oxide species are determined by the net pH of the hydrated surface layer, which depends on the surface point of zero charge (PZC) of the oxide support and the amount of the surface metal oxide species or metal oxide loading (63). Furthermore, the surface metal oxide species possess the same molecular structures that are present in aqueous solution at the same net pH values. For high pH values, the hydrated metal oxides tend to be present as isolated  $\text{MO}_4$  units ( $\text{VO}_4$ ,  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{CrO}_4$ ). For low pH values, the hydrated metal oxides tend to be present as linear polymer chains ( $(\text{CrO}_3)_n$  with  $n \geq 2$ ) and clusters ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{26}$ ) (57, 95). Thus, it was concluded that only the value of the net pH at PZC of a given hydrated supported metal oxide system is required to predict the hydrated structures of the surface metal oxide species.

The vanadia molecular structures present under ambient conditions correspond to the typical vanadium oxide structures found in aqueous solution: orthovanadate ( $\text{VO}_4$ ), pyrovanadate ( $\text{V}_2\text{O}_7$ ), metavanadate ( $(\text{VO}_3)_n$ ) and decavanadate ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ). Above monolayer loadings, crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$  is also formed (57).

Hu et al. (85) used Raman spectroscopy and Mo  $L_3$ -edge X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES) for the investigation of the molecular structures of the surface molybdenum oxide species and their local site symmetries. Under ambient conditions, the structure of the hydrated surface molybdenum oxide species present on  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  are: isolated, tetrahedral coordinated molybdate species ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) at low Mo loadings and



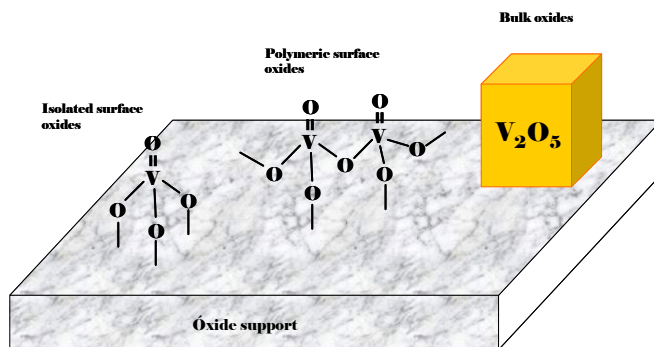
polymeric, octahedral coordinated clusters ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  or  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ) at high Mo loadings. For molybdena supported on  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , hydrated polymolybdate clusters ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  and  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ) are the predominant species at all molybdenum oxide coverages. Above monolayer coverage, crystalline  $\text{MoO}_3$  is also observed.

Hardcastle and Wachs (67) studied the interaction of chromium oxide with  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ , under ambient conditions for loadings ranging between 0.5 to 5 wt% of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . They concluded that surface chromium oxide is present as monomers and dimers on alumina, as monomers and possibly dimers on titania, and as monomers and polymers on silica. Crystals of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  appear in addition to the surface chromia species above monolayer loadings. Vuurman et al. (96) used Raman spectroscopy for the detailed structural analysis of supported chromia catalysts. They studied the influence of pH on the distribution of surface chromium oxide species using ambient Raman spectra of  $\text{CrO}_3$  solution for a wide range of pH. The basic  $\text{CrO}_3$  shows presence of  $\text{CrO}_4^{2-}$  but under acidic conditions and at higher concentration of chromium,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  is the main species produced. Under extreme conditions of acidity (30% Cr),  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$  and  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$  are identified.

Therefore, the hydrated molecular structures of the surface metal oxide species present on an oxide support are similar to their structures in aqueous solutions and are influenced by the nature of the oxide support and the amount of metal oxide species present in the catalysts. The molecular structures of the hydrated surface metal oxide species can successfully be predicted by the pH at PZC model. The pH at PZC model has also been successfully applied to understand the effect of modifiers and calcination temperatures on the molecular structure of the surface metal oxide species (69).

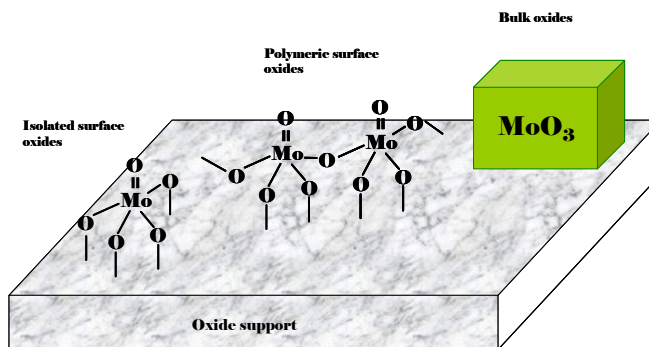
### *1.2.2. Structure of Surface Dehydrated Metal Oxide Species*

Under dehydrated conditions (heating in oxygen at 393-973 K), the adsorbed water layers on hydrated surface metal oxide species are removed and the formed dehydrated surface metal oxide species directly bond to the support surface by titrating the surface hydroxyl groups (12, 57, 95). Characterization studies reveal that the molecular structures of the dehydrated surface metal oxide species are different from those observed for hydrated surface metal oxide species (12, 57, 95). Spectroscopic characterization studies suggest that supported vanadium oxide on various supports ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) all essentially possess similar molecular structures (37, 57). At low surface vanadium oxide loading, the supported vanadium oxides are isolated  $\text{VO}_4$  units, containing one terminal mono-oxo  $\text{V}=\text{O}$  bond and three bridging  $\text{V}-\text{O}-\text{Support}$  bonds. The amount of dimeric and polymeric chains of  $\text{VO}_4$  units gradually increases with increasing surface vanadium oxide loading, with the exception of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ . The polymeric vanadium oxide species consist of a terminal  $\text{V}=\text{O}$  bond and three bridging  $\text{V}-\text{O}-\text{Si}$  bonds (trigonal pyramidal coordination). Above monolayer coverages, the formation of crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$  is observed (57). Figure 1.1. shows the different surface vanadium oxide structures which are found on the support.



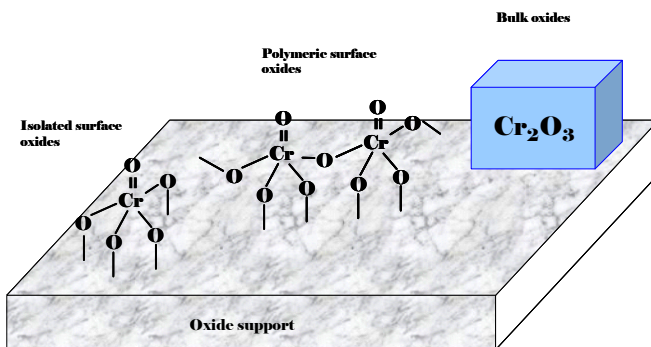
**Figure 1.1.** Different supported surface vanadium oxide structures.

The molecular structures of the supported molybdenum (VI) oxide catalysts have also been investigated under dehydrated conditions by different characterization techniques (74, 86, 119-127). Studies carried out under dehydrated conditions by In-situ Raman spectroscopy and XANES (85, 86) suggest that the surface molybdenum oxide species present on the  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  and  $Al_2O_3$  supports possess highly distorted and isolated tetrahedral structure (characterized by  $Mo=O$  stretching at  $\sim 990-1000\text{ cm}^{-1}$ ) at low surface coverages. At high surface coverages, highly distorted and octahedral coordinated polymolybdate species are present (characterized by  $Mo-O-Mo$  antisymmetric stretch at  $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ ) together with isolated tetrahedral species. For molybdena-silica, the surface molybdena species are isolated and highly distorted and possess a symmetry between tetrahedral and octahedral coordinations at all loadings (85, 86). Above monolayer coverages, the formation of crystalline  $MoO_3$  is observed (57). Figure 1.2. shows the different surface molybdenum oxide structures which are found on the support.



**Figure 1.2.** Different supported molybdenum oxide structures.

In-situ Raman and IR studies reveal two surface chromium (VI) oxide species on the TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces: a monomeric species (characterized by a Cr=O stretching frequency at  $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ ) and a polymeric species (possessing a Cr=O stretching frequency at  $\sim 1005\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$  and a Cr-O-Cr bending mode at  $850\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ ) (75, 80, 82). The relative ratio of these two different species is essentially independent of chromium oxide loading as the relative intensities and the band positions in the Raman and IR spectra are observed to be similar for various loadings (75, 96). In the case of silica, isolated monomeric species with two short Cr=O bonds are observed as the predominant species and small amounts of a surface species possessing a terminal CrO<sub>3</sub> unit, which may be isolated or polymerized. However the distribution of monomeric to polymeric species appears to differ for different oxide supports (75, 96). The polymeric to monomeric ratio is observed to increase in the order  $\text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$ . Above monolayer coverages, the formation of crystalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is observed (57). Figure 1.3. shows the different surface chromium oxide structures which are found on the support.



**Figure 1.3.** Different supported chromium oxide structures.

In general, above monolayer coverages, surface metal oxide species aggregate into crystalline metal oxides ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (57). Thus, the above observations suggest that the speciation and relative concentrations of the surface metal oxide species (monomeric and polymeric) strongly depend on the nature of the oxide support and metal oxide loading. In-situ Raman and IR spectroscopic studies also suggest that dehydrated metal oxide species possess only one terminal  $\text{M}=\text{O}$  double bond (M being V, Mo or Cr) (57), because of the same fundamental vibration band position detected by both techniques. This was confirmed by the combined studies of in-situ Raman and oxygen-18 labelling by Weckhuysen et al. (82, 83). It was found that the supported  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  and  $\text{Re}_2\text{O}_7$  on  $\text{ZrO}_2$  all possess a mono-oxo structure under dehydrated conditions irrespective of their polymerization degree.

### *1.2.3. Influence of Additives on the Structure of Supported Metal Oxide Catalysts*

The additives can be classified into two categories, based on their interaction with the oxide support: *non-interacting* and *interacting additives*. Non-interacting additives are defined as surface metal oxides that preferentially coordinate with the oxide support rather than the surface metal oxide species under dehydrated conditions, whereas interacting additives are defined as surface metal oxides that preferentially coordinate with the surface metal oxide species rather than the oxide support under dehydrated conditions (12, 69). This definition is of a structural character, since functionally, the additives can influence the reactivity, acidity and reducibility of the system.

#### **Supported Vanadia Catalysts**

The oxides of W, Nb, S, Si, Mo, Ni, Co and Fe (12, 69) have been used as non-interacting additives to the supported vanadia catalysts. It was found that the non-interacting additives do not coordinate with the surface vanadia species, but indirectly affect the molecular structure of the surface vanadia species via lateral interactions. These lateral interactions have been found to influence the ratio of polymerized to isolated surface vanadia species in supported metal oxide catalysts (12). The oxides of P and alkali/alkaline earth oxides (K, Na, Ca, etc.) have been used as interacting additives to the supported vanadia catalysts and they tend to form complexes with the acidic surface vanadia species (12 and references therein). The basic alkali/alkaline earth additives do not change the coordination of the dehydrated surface vanadia species, but do affect the V–O bond lengths by significantly increasing the terminal V=O bond length and, consequently, decreasing the bridging V–O bond lengths (12). Under dehydrated conditions, the

phosphorous oxide-surface vanadia interaction results in crystalline  $\text{VOPO}_4$  phases at the expense of the surface vanadia phase, due to the strong interaction between these two oxides (12, 69). The addition of phosphorous, as well as the alkali/alkaline earth oxides, to vanadia-silica results in the formation of crystalline vanadate compounds independent of the order of introduction of the additives (12, 69). Therefore, the influence of certain additives on the structure of surface vanadia species can be significant.

### **Supported Molybdena Catalysts**

Chen et al. have studied the effect of adding several alkaline oxides to supported molybdena/ $\text{ZrO}_2$  catalysts, concretely, Cs, K and Li, and they have observed that these are non-interacting additives when the atomic ratio of additive:Mo is below 0.2 (128). However, by Raman spectroscopy and XRD several electronic modifications were detected in the  $\text{Mo}^{6+}$  centres when these additives were present. However, in  $\text{SiO}_2$ -supported molybdena catalysts, the effect of the alkaline additive is evident, even at additive: Mo ratios  $< 0.01$  (94). Abello et al. al studied the effect of some additives: Li and Cr and they observed that when 13 wt% molybdena catalysts supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  were doped with Li, the structure of the surface molybdenum oxides were modified, by weakening the terminal  $\text{Mo}=\text{O}$  bond (48) while the presence of Cr does not affect the structure of the surface molybdenum oxides (47).

### **Supported Chromia Catalysts**

The effect of different additives has also been studied in supported chromia catalysts (52, 129, 130). Neri et al. studied the effect of adding Ca to

alumina supported chromia catalysts and their characterization results indicate that Ca is an interacting additive that has influence on the distribution of the active sites (129). At low Ca loadings, the dispersion of  $\text{Cr}^{6+}$  species is promoted, whereas high Ca loadings lead to the formation of bulk Ca chromates. Studies of the effect of K addition were carried out by Rombi et al. (130) and they confirm that K is an interacting additive and when K loading increases,  $\text{Cr}^{6+}$  concentration increases, leading to the formation of K chromates, probably at the expense of  $\text{Cr}^{3+}$  species.

---

### **1.3. Reactivity of Supported Metal Oxide Catalysts for Propane ODH**

---

#### *1.3.1. Supported Vanadium Oxide Catalysts*

Supported vanadium oxide catalysts have been widely used for oxidative dehydrogenation (ODH) of propane (117, 118, 128, 131-164). Eon et al. (131) showed that the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  supported vanadium oxides are very active catalysts for propane ODH when  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  was covered with a vanadate layer near the monolayer value. From the unique selectivity-conversion curve obtained, they postulated that a single active site is responsible for the propane ODH (131). Alumina supported oxides of V, Cr, Mn, Zr and Ba catalysts were tested for propane ODH reaction and the main products observed were  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , CO and  $\text{CO}_2$  (132). Maximum propane conversion (26%) was achieved with vanadium oxide at 723 K, whereas the other metal oxides showed lower conversions (9-17 %). The order of the catalysts with respect to propene selectivity at 723 K was V (66.1%) > Cr (54.1%) > Zr (37.3%) > Mn (34.5%) > Ba (14.1%). Watling et al. (134) studied ODH of propane over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-supported monolayer  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalysts



and it was observed that the variations in the chemical environment of the vanadium ion do not cause significant changes in activity per site and, hence, all samples show similar TOF when the rates are normalized to the concentration of V on the surface. Selectivity to propene on the other hand, strongly depends on the nature of the catalyst since readsorption and interaction of propene with the acid sites leads to total oxidation. Optimization of the weak sorption of propane is, therefore, concluded to be the key factor for the design of selective oxidative dehydrogenation catalysts.

Khodakov et al. (137) examined the effect of support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ ) on the structure and catalytic behaviour of supported vanadia in the ODH of propane over a wide range of  $\text{VO}_x$  surface densities ( $0.5\text{--}15.0 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$ ). X-ray diffraction, Raman and UV-Visible spectra revealed that vanadia exists as highly dispersed species at surface densities below  $7 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$  on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ , but as large  $\text{V}_2\text{O}_5$  crystallites on  $\text{SiO}_2$ . Support surfaces predominantly covered with polyvanadate structures or small  $\text{V}_2\text{O}_5$  clusters containing V-O-V or V=O linkages lead to high ODH rates and selectivities. Propane ODH rates (per V-atom) on supported vanadia decreases in the sequence:  $\text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{HfO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ -supported catalysts. The ODH reaction rates increase initially with increasing vanadia loading on all supports up to monolayer coverage and eventually decreases due to bulk  $\text{V}_2\text{O}_5$  formation with low specific surface reactivity. Evaluation of temperature programmed reduction patterns on vanadia type catalysts supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{MgO}$  suggest that the reducibility of V species and the extent of reduction are affected by the support acid-base character (138). Based on the results obtained it has been confirmed that the catalytic activity in propane ODH is influenced by the reducibility and the structure of V species on the surface. The  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  catalyst was found to be the most active, while  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  was the most selective catalyst to propene (138).

Kondratenko and Baerns (140) have investigated ODH of propane over a series of  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts (0.5-9.5 wt% of vanadium) using different oxidants, i.e.,  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$ . It was concluded that the steady-state concentration of active lattice oxygen that takes part in propane and propene activation should be optimized to control selective oxidation and combustion reactions, which has been achieved by using  $\text{N}_2\text{O}$  as oxidant instead of  $\text{O}_2$ . By replacing  $\text{O}_2$  with  $\text{N}_2\text{O}$ , the overall activity decreases, while the selectivity towards propene increases for the same degree of propane conversion.

Gao et al (141) have examined the molecular structures and oxidation states of supported 1-5%  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$  catalysts during propane ODH, with varying  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$  ratios using in-situ UV-Vis-NIR diffuse reflectance and Raman spectroscopic studies. The results indicated that the reduction extent of surface V(V) cations to V(IV)/V(III) cations under steady-state reaction conditions increases with the  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$  ratio. The surface vanadia species oxidation state, which is a function of  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$  ratio and vanadia loading, greatly affects the selectivity of the catalyst. High oxygen-rich environments give rise to the highest propene selectivity suggesting that propene production is favoured on highly oxidized surface vanadia species present in supported  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ .

### *1.3.2. Supported Molybdenum Oxide Catalysts*

Supported molybdenum oxide catalysts have also been examined for ODH of propane (39-48). The influence of Mo loading on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  was studied in the ODH of propane (42-46) and the results indicated that with Mo loading increasing from 3.6 to 12.7 wt%, propane conversion increased in parallel along with the acidity and reducibility. At conversions higher than 20%, the selectivity to propene levelled off around 25% irrespective of the molybdenum content (42).

It was also observed that the ODH rates (per Mo atom) increase up to monolayer coverage ( $4.6 \text{ Mo/nm}^2$ ) and then decrease, as a result of the loss of accessibility caused by the formation of  $\text{MoO}_3$  crystallites (46).

### *1.3.3. Supported Chromium Oxide Catalysts*

Supported chromium oxide catalysts have also proved to be promising catalysts for propane ODH (39-48). Cherian et al. (49) studied the effect of loading, precursors and surface areas of the support for  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (CrAl) catalysts. It was suggested that the TOF for the ODH of propane reaction is essentially independent of coverage for the surface chromium oxide species. Similar observations were observed for  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  (CrNb) catalysts (50). The ODH of propane over the CrAl and CrNb catalysts revealed that the activity increased up to monolayer coverage and then decreased due to presence of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  crystals. Relating the TOF with structural information suggests that monomeric or polymeric chromium oxide species are equally active for the ODH reaction. Comparing the TOF values of the surface chromium oxide species on the different oxide supports reveal that the values vary as  $\text{CrNb} \sim \text{CrTi} \sim \text{CrSi} > \text{CrAl} > \text{CrSiAl}$  (50, 51). The propene selectivities of the CrNb catalysts were high and ranged from 82 to 88%. There was apparently no influence of chromium oxide loading on selectivity (50). For CrAl and CrTi systems the propene selectivities increased with chromium oxide loading till monolayer coverages (49, 51). The increase in selectivity is due to the decrease in the exposed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  surface, which degrades propene.

Al Zahrani et al. (54) studied the effects of various chromium loadings, different supports, catalyst precursors and reaction conditions for supported

chromium oxide catalysts to obtain a suitable catalyst for the propane ODH reaction. Among the various supports (MgO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) investigated,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibited the best performance. It has also been observed that the catalyst prepared from chromium nitrate showed a better performance than those prepared from other precursors. Propane conversion and selectivity to propene increased with increase in chromium loadings up to 10 wt% and decreased thereafter. The 10 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibited the maximum selectivity to propene of 61% while the yield was 18% at 773 K.

### ***1.3.4. Effect of Additives on Alkane ODH Reactions***

When additives are present in supported metal oxide catalysts, they tend to alter the activity and selectivity for oxidative dehydrogenation reactions. These changes depend on the nature of the interactions of additives with the active surface metal oxide species (12).

### **Supported Vanadia Catalysts**

The effect of alkaline promoters on the catalytic performance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts in the ODH of propane has been investigated by Grabowski et al. (43) and they found that for these catalysts, irrespective of the vanadium content, the total activity in ODH of propane decreases in the sequence: non-promoted  $\geq$  Li > K > Rb-promoted catalyst. Recent studies have shown that the addition of secondary metal oxides (oxides of Mo, W, Sb, Li, Na, K, Bi and Cr) to the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in propane ODH reaction resulted in increasing the propene yield or selectivity (138, 154-160).

### **Supported Molybdena Catalysts**

Chen et al. (128) examined the effects of alkali oxides (Cs, K, Li) on the catalytic activity of MoOx/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the ODH of propane. It has been observed that propane ODH rates decrease monotonically with increasing alkali to Mo atomic ratio and with increasing basicity of the alkali oxide (Cs > K > Li).

The investigations carried out by Abello et al. indicate that the presence of Li decreases the propane ODH activity and it decreases more the higher the content of Li, since the Li substitutes the Brønsted acid sites, avoiding in this way the selective oxidation, but also reducing the total activity. Consequently, the selectivity to propene increases at low conversions (48). In the case of Cr-doped catalysts (47), it was observed that the conversion of propane increased with the chromia loading due to the fact that the chromia increases the reducibility of the catalyst. The chromium also increases the basicity of the system, without influencing the selectivity.

### **Supported Chromia Catalysts**

Alumina-supported chromium oxide and binary mixed oxides of the form Cr-M oxide/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (where M is Ni, Co, Mo, W, Ho, La, Li, Cs or Bi) have been tested as catalysts for ODH of propane (55). The Cr-Mo oxide/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was the most promising catalyst among the samples tested. It has been noted that Cr-Mo is less reducible than the non-doped Cr catalyst as shown by the effects of feed compositions and TPR studies. The lower reducibility of the catalyst leads to lower selectivity to CO<sub>x</sub> with a corresponding increase in selectivity to propene. Cr-Mo of appropriate Cr/Mo ratios shows better performance than either of the two metal oxides alone. Cherian et al. (52) studied the effect of additives (Na, Mo

and V oxides) on the structure-reactivity properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ -supported chromium oxide catalysts and they observed that correlating the characterization information with the propane ODH reveals that poisoning of the active chromium oxide sites occurs with the interacting additive Na for both chromia-alumina and chromia-titania. The vanadium oxide is a non-interacting additive which provides an additional active site, and consequently, increases the activity for both chromia-alumina and chromia-titania catalysts. In the case of the molybdenum oxide additive (non-interacting), the activity was relatively the same in the chromia-alumina and chromia-titania catalysts, but the propene selectivity increased significantly.

Studies carried out by Neri et al. on isobutane ODH show that the presence of Ca in alumina-supported chromia catalysts increases the amount of dispersed  $\text{Cr}^{6+}$  species at the cost of  $\text{Cr}^{3+}$  species up to 2 wt% loadings, and therefore increases the activity of the low loading catalysts doped with Ca; the presence of Ca decreases the acidic character and increases the basic character of these catalysts, increasing the selectivity towards isobutene when the Ca/Cr ratio is low; when the Ca/Cr ratio is high, the presence of Ca favours the formation of chromate species that are less active and less selective.

---

## **1.4. Summary**

---

The literature that has been mentioned up to this point shows the studies which have been carried out on supported metal oxide catalysts (vanadia, molybdena and chromia); the structural characterization of these catalysts reveals that when these oxides show loadings below monolayer coverage, molecularly dispersed (monomeric and polymeric) surface metal oxide species are present on the oxide support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{SiO}_2$ ). Above monolayer

coverages, bulk metal oxides are formed. The structure, coordination and the relative concentrations of surface metal oxide species strongly depend on the metal oxide loading and the nature of the oxide support.

The reactivity studies suggest that the surface metal oxide species are the active sites for alkane ODH reactions and are more active than the bulk crystalline phase. Furthermore, the alkane oxidation activity increases with metal oxide loading up to monolayer surface metal oxide coverage and it is a strong function of the specific oxide support. Kinetic and isotopic labelling studies confirmed that the alkane ODH reactions follow a Mars van Krevelen (MvK) redox sequence.

---

## **1.5. Thesis Organization**

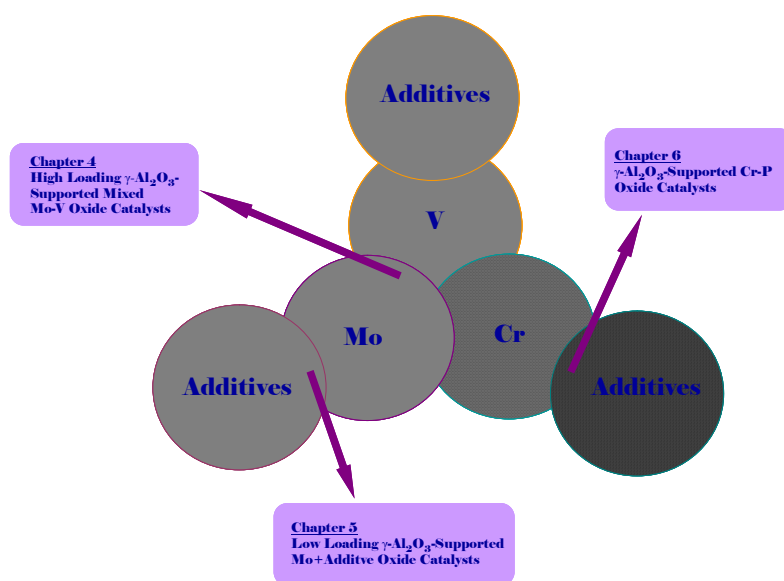
---

From the previous sections, it can be observed that the most interesting catalysts for propane ODH are the vanadia, molybdena and chromia based supported catalysts. Much research has been carried out with these supported oxides, where factors such as the effect of loading and support, as well as the influence of additives were studied. Especially in the case of supported vanadia catalysts, a great variety of additives have been studied, however, this is not the case with molybdena and chromia catalysts where the variety of additives studied is not so big. Therefore, it is interesting to investigate further into the structure and catalytic activity of supported mixed oxides which combine these oxides, and to study the influence of different additives on molybdena and chromia catalysts in propane ODH reactions. To achieve this objective, in the present work, supported mixed oxide catalysts were prepared via two synthesis methods: aqueous impregnation (catalysts in Chapters 4 and 6) and by the incipient wetness impregnation (catalysts with low loadings, where higher dispersion of the surface species was required, Chapter 5). These catalysts were characterized by the

following techniques: BET surface area measurements, XRD, Raman spectroscopy, UV-Vis DRS. In some cases, methanol TPSR experiments were carried out, where the methanol molecule was used as a probe molecule to quantify the total number of surface sites, their distribution and their reactivity. The catalysts were also tested for the propane ODH reaction to observe the influence of the structure of these catalysts on the catalytic activity.

With this outline, the present work has been divided in seven chapters. **Chapter 2** presents the Objectives of this thesis. **Chapter 3** reviews the experimental techniques employed for the preparation of the different series of catalysts, as well as for their structural characterization and their activity measurements. **Chapter 4** presents the studies carried out with high loading alumina-supported mixed Mo-V catalysts. **Chapter 5** shows the results obtained by studying the influence of a range of different additives in low loading, alumina supported molybdena catalysts. **Chapter 6** studies the influence that P additive has on alumina supported chromia catalysts. Finally the conclusions of the present work along with future recommendations are given in **Chapter 7**. The following figure outlines the structure of the thesis.





---

## References

---

1. J. S. Plotkin, *Catal. Today* 106 (2005) 10.
2. H. H. Kung, *Adv. Catal.* 40 (1995) 1.
3. F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today* 24 (1995) 307.
4. F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today* 36 (1997) 431.
5. M. Baerns, O. Buyevskaya, *Catal. Today* 45 (1998) 13.
6. F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today* 51 (1999) 561.
7. E. A. Mamedov, V. C. Corberan, *Appl. Catal. A: Gen.* 127 (1995) 1.
8. H. H. Kung, M. C. Kung, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 105.
9. M. A. Bañares, *Catal. Today* 51 (1999) 319.
10. L. M. Madeira, M. F. Portela, *Catal. Rev.* 44 (2), (2002) 247.
11. T. Blasco, J. M. L. Nieto, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 117.
12. I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 67.
13. R. K. Grasselli, *Catal. Today* 49 (1999) 141.
14. V. V. Guliants, *Catal. Today* 51 (1999) 255.
15. J. Haber, In *Handbook of Heterogeneous Catalysis* G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Eds.; Wiley, VCH, etc. 1997; Vol. 5.
16. E. Morales, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 118 (1989) 255.
17. R. Burch, S. C. Tsang, *Appl. Catal.* 65 (1990) 259.
18. S. J. Conway, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 131 (1991) 513.
19. H. M. Swaan, A. Toebe, K. Seshan, J. G. van Ommen, J. R. H. Ross, *Catal. Today* 13 (1992) 201.
20. E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. young, P. H. Kasai, *J. Catal.* 52 (1978) 116.

21. Y. Liu, P. Cong, R. D. Doblen, S. Guan, V. Harkov, L. Woo, S. Zei, U. Dingerdisen, *Appl. Catal. A*. 254 (2003) 59.
22. P. Botella, E. Garcia-Gonzalez, A. Dejoz, J. M. López Nieto, M. I. Vazquez, J. Gonzalez-Calbet, *J. Catal.* 225 (2004) 428.
23. K. Oshihara, W. Ueda, *Appl. Catal. A: Gen.* 200 (2000) 135.
24. K. Oshihara, Y. Nakamura, M. Sakuma, W. Ueda, *Catal. Today* 71 (2001) 153.
25. W. Ueda, K. Oshihara, D. Vitro, T. Hisano, Y. Kayashima, *Catal. Surv. Jap.* 6, 1/2 (2002) 33.
26. V. V. Guliants, R. Bhandari, H. H. Brongersma, A. Knoester, A. M. Gaffney, S. Han, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10234.
27. B. Solsona, J. M. Lopez Nieto, M. Alcantara-Rodriguez, E. Rodríguez-Castellon, A. Jiménez-Lopez, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 153 (2000) 199.
28. P. Botella, P. Concepción, J. M. Lopez Nieto, Y. Moreno, *Catal. Today* 99 (2005) 51.
29. M. M. Lin, *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 1.
30. K. Oshihara, T. Hisano, W. Ueda, *Topics in Catal.* 15, 2-4 (2001) 152
31. T. Katou, D. Vitry, W. Ueda, *Catal. Today* 91-92 (2004) 237.
32. D. Vitry, J. L. Dubois, W. Ueda, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 220 (2004) 67.
33. W. Ueda, D. Vitry, T. Katou, *Catal. Today*, 96 (2004) 235.
34. W. Ueda, D. Vitry, T. Katou, *Catal. Today*, 99 (2005) 43.
35. M. Sadakane, N. Watanabe, T. Katou, Y. Nodasaka, W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1493.
36. M. Baca, A. Pigamo, J. L. Dubois, J. M. M. Mollet, *Topics in Catal.* 23, 1-4 (2003) 39.
37. B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today*, 78 (2003) 25.
38. I. E. Wachs, *Catal. Today* 100 (2005) 79.
39. K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1292.
40. E. Heracleous, M. Machli, A. A. Lemonidou, I. A. Vasalos. *J- Mol. Catal. A: Chem.* 232 (2005) 29.

41. F. C. Meunier, A. Yasmineen, J. R. H. Ross, *Catal. Today* 37 (1997) 33.
42. M. C. Abello, M. F. Gomez, O. Ferretti, *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 421.
43. R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Sloczynski, J. Stoch, K. Wcislo, *Appl. Catal. A: Gen.* 125 (1995) 129.
44. K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* 189 (2000) 421.
45. K. Chen, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B*: 105 (2001) 646.
46. K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* 198 (2001) 232.
47. M. C. Abello, M. F. Gomez, O. Ferretti, *Catal. Lett.* 87 (2003) 43.
48. M. C. Abello, M. F. Gomez, M. Casella, O. Ferretti, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 251 (2003) 435.
49. M. Cherian, M. S. Rao, W.T. Yang, J-M. Jehng, A. M. Hirt, G. Deo, *Appl. Catal. A: Gen.* 233 (2002) 21.
50. M. Cherian, M. S. Rao, A. M. Hirt, I. E. Wachs, G. Deo, *Catal. Today*, 78 (2003) 397.
51. M. Cherian, M. S. Rao, A. M. Hirt, I. E. Wachs, G. Deo, *J. Catal.* 211 (2002) 482.
52. M. Cherian, R. Gupta, M. S. Rao, G. Deo, *Catal. Lett.* 86 (2003) 179.
53. T. V. M. Rao, G. Deo, J. M. Jehng, I. E. Wachs, *Langmuir*, 20 (2004) 7159.
54. S. M. Al-Zahrani, B. Y. Jibril, A. E. Abasaeed, *Catal. Today* 81 (2003) 507.
55. B. Y. Jibril, S. M. Al-Zahrani, A. E. Abasaeed, R. Hughes, *Catal. Lett.* 87 (2003) 121.
56. S. M. Al-Zahrani, B. Y. Jibril, A. E. Abasaeed, *Catal. Lett.* 85 (2003) 57.
57. I. E. Wachs, *Catal. Today*, 27 (1996) 437.
58. R. Grabowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 48 (2006) 199.
59. P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl.* 3 (1954) 41.
60. K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 186 (1999) 325.
61. E. V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, *Catal. Today*, 99 (2005) 59.

62. G. Deo, F. D. Hardcastle, M. Richards, A. M. Hirt, I. E. Wachs: R. T. K. Baker and L. L. Murrell (Eds.), *Novel Materials in Heterogeneous Catalysis* (ACS Symposium Series, Vol. 437), American Chemical Society Washington DC, 1990, pp 317.
63. G. Deo, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5889.
64. J-M. Jehng, G. Deo, B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 110 (1996) 41.
65. T. Machej, J. Haber, A. M. Turek, I. E. Wachs, *Appl. Catal.* 70 (1991) 115.
66. S. D. Kohler, J. G. Ekerdt, D. S. Kim, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* 16 (1992) 231.
67. F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Mol. Catal.* 46 (1988) 173.
68. D. S. Kim, K. Segawa, T. Soeya, I. E. Wachs, *J. Catal.* 136 (1992) 539.
69. G. Deo, I. E. Wachs, J. Haber, *Crit. Rev. Surf. Chem.* 4 (1994) 141.
70. I. E. Wachs, J-M. Jehng, F. D. Hardcastle, *Solid State Ionics*, 32/33 (1989) 904.
71. C. C. Williams, J. G. Ekerdt, J-M. Jehng, F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8791.
72. F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5031.
73. G. T. Went, S. T. Oyama, A. T. Bell, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4240.
74. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5008.
75. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, D. J. Stufkens, A. Oskam, *J. Mol. Catal.* 80 (1993) 209.
76. I. E. Wachs, G. Deo, M. A. Vuurman, H. Hu, D. S. Kim, J-M. Jehng, *J. Mol. Catal.* 82 (1993) 443.
77. Y. T. Chua, P. C. Stair, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8600.
78. S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell, *Langmuir* 16 (2000) 7162.
79. D. S. Kim, J-M. Tatibouet, I. E. Wachs, *J. Catal.* 136 (1992) 209.
80. D. S. Kim, I. E. Wachs, *J. Catal.* 142 (1993) 166.
81. B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, R. A. Schoonheydt, *Chem. Rev.* 96 (1996) 3327.

82. B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2793.
83. B. M. Weckhuysen, J.-M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7382.
84. B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 100 (1996) 14437.
85. H. Hu, S. R. Bare, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10897.
86. H. Hu, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10911.
87. D. S. Kim, I. E. Wachs, K. Segawa, *J. Catal.* 149 (1994) 268.
88. B. Olthof, A. Khodakov, A. T. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 1516.
89. X. Gao, S. R. Bare, B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10842.
90. C. C. Williams, J. G. Ekerdt, J.-M. Jehng, F. D. Hardcastle, A. M. Turek, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8781.
91. G. Deo, A. M. Turek, I. E. Wachs, T. Machej, J. Haber, N. Das, H. Eckert, A. M. Hirt, *Appl. Catal. A: Gen.* 91 (1992) 27.
92. S. Xie, K. Chen, A. T. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 1004 (2000) 10059.
93. S. C. Su, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7000.
94. M. A. Bañares, H. Hu, I. E. Wachs, *J. Catal.* 150 (1994) 407.
95. M. A. Bañares, I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 359.
96. M. A. Vuurman, PhD Dissertation, University of Amsterdam, The Netherlands, 1992.
97. G. Ramis, G. Busca, F. Bregan, *Catal. Lett.* 18 (1993) 299.
98. A. M. Turek, I. E. Wachs, E. DeCanio, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5000.
99. G. Busca, *Mat. Chem. Phys.* 19 (1988) 151.
100. K. V. R. Chary, G. Kishan, C. P. Kumar, G. V. Sagar, *Appl. Catal. A: Gen.* 246 (2003) 335.
101. L. E. Briand, O. P. Tkachenko, M. Guraya, X. Gao, I. E. Wachs, W. Grunert, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4823.
102. K. V. R. Chary, K. R. Reddy, G. Kishan, J. W. Niemantsverdriet, G. Mestl, *J. Catal.* 226 (2004) 283.

103. M. D. Argyle, K. Chen, C. Resini, C. Krebs, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 2345.
104. B. M. Weckhuysen, L. M. De Ridder, R. A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4756.
105. X. Gao, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1261.
106. K. V. R. Chary, B. M. Reddy, N. K. Nag, V. S. Subrahmanyam, C. S. Sunandana, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2622.
107. N. K. Nag, K. V. R. Chary, B. Rama Rao, V. S. Subrahmanyam, *Appl. Catal.* 31 (1987) 73.
108. K. V. R. Chary, G. Kishan, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14424.
109. K. V. R. Chary, B. R. Rao, V. S. Subrahmanyam, *Appl. Catal.* 74 (1991) 1.
110. M. de Boer, A. J. van Pillen, D. C. Koningsherger, J. W. Geus, M. A. Vuurman, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* 11 (1991) 227.
111. H. Eckert, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6796.
112. N. Das, H. Eckert, H. Hu, I. E. Wachs, J. F. Walzer, F. J. Feher, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 8240.
113. K. Narsimha, B. M. Reddy, P. K. Rao, V. M. Mastikhin, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7336.
114. V. M. Mastikhin, A. V. Nosov, V. V. Terskikh, K. I. Zamaraev, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13621.
115. B. M. Reddy, V. M. Mastikhin, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1 (1992) 245.
116. V. M. Mastikhin, A. V. Nosov, V. V. Terskikh, K. I. Zamaraev, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13621.
117. M. D. Argyle, K. Chen, A. Khodakov, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 208 (2002) 139.
118. H. Dai, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 221 (2004) 491.
119. G. Mestle, T. K. K. Srinivasen, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (1998) 451.
120. D. S. Zingg, L. E. Makovsky, R. E. Tischer, F. R. Brown, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 2898.
121. G. Kisfaludi, J. Leyrer, H. Knozinger, R. Prins, *J. Catal.* 130 (1991) 192.

122. S. S. Chan, I. E. Wachs, L. L. Murrell, J. Ohys. Chem. 88 (1984) 5831.
123. S. Imamura, H. Sasaki, M. Shono, H. Kanai, J. Catal. 177 (1998) 72.
124. H. Knozinger, H. Jeziorowski, J. Phys. Chem. 82 (1978) 2002.
125. H. Knozinger, P. Ratnasamy, Catal. Rev. Sci. Eng. 17 (1978) 31.
126. Y. C. Xie, Y. Q. Tang, Adv. Catal. 37 (1990) 1.
127. Y. Chen, L. F. Zheng, Catal. Lett. 12 (1992) 51.
128. K. Chen, S. Xie, A. T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 195 (2000) 244.
129. G. Neri, A. Pistone, S. De Rossi, E. Rombi, C. Milone, S. Galvagno, Appl. Catal. A: Gen. 260 (2004) 75.
130. E. Rombi, M. G. Cutrufello, V. Solinas, S. De Rossi, G. Ferraris, A. Pistone, Appl. Catal. A: Gen. 251 (2003) 255.
131. J. G. Eon, R. Olier, J. C. Volta, J. Catal. 145 (1994) 318.
132. S. M. Al-Zahrani, B. Y. Jibril, A. E. Abasaeed, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 4070.
133. A. Parmaliana, V. Sokolovskii, D. Miceli, N. Giordano, Appl. Catal. A: Gen. 135 (1996) L1.
134. T. C. Watling, G. Deo, K. Seshan, I. E. Wachs, J. A. Lercher, Catal. Today 28 (1996) 139.
135. G. Martra, F. Arena, S. Coluccia, F. Frusteri, A. Parmaliana, Catal. Today 63 (2000) 197.
136. A. Khodakov, J. Yang, S. Su, E. Iglesia, A. T. Bell, J. Catal. 177 (1998) 343.
137. A. Khodakov, B. Olthof, A. T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 181 (1999) 205.
138. A. A. Lemonidou, L. Nalbandian, I. A. Vasalos, Catal. Today 61 (2000) 333.
139. K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A. T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 186 (1999) 325.
140. E. V. Kondratenko, M. Baerns, Appl. Catal. A: Gen. 222 (2001) 133.
141. X. Gao, J-M. Jehng, I. E. Wachs, J. Catal. 209 (2002) 43.
142. C. L. Pieck, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, J. Catal. 224 (2004) 1.
143. M. De, D. Kunzru, Catal. Lett. 96 (2004) 33.



144. M. De, D. Kunzru, *Catal. Lett.* 102 (2005) 237.
145. G. G. Cortez, M. A. Bañares, *J. Catal.* 209 (2002) 197.
146. A. Bottino, G. Capannelli, A. Comité, S. Storace, R. D. Felice, *Chem. Eng. J.* 94 (2003) 11.
147. N. Boisdron, A. Monnier, L. Jalowiecki-Duhamel, Y. Barbaux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 2899.
148. R. Grabowski, S. Pietrzyk, J. Słoczynski, F. Genser, K. Wcisło, B. Grzybowska-Swierkosz, *Appl. Catal. A: Gen.* 232 (2002) 277.
149. R. Grabowski, J. Słoczynski, N. M. Grzesik, *Appl. Catal. A: Gen.* 242 (2003) 297.
150. K. Routray, K. R. S. K. Reddy, G. Deo, *Appl. Catal. A: Gen.* 265 (2004) 103.
151. A. Christodoulakis, M. Machli, A. A. Lemonidou, S. Boghosian, *J. Catal.* 222 (2004) 293.
152. F. Genser, S. Pietrzyk, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 4315.
153. P. Botella, J. M. L. Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Marquez, *J. Catal.* 209 (2002) 445.
154. J. M. L. Nieto, R. Coenraads, A. Dejoz, M. I. Vazquez, 3rd World Congreso on Oxidation Catálisis, R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney, J. E. Lyons (Eds.), (1997) p. 443.
155. P. Concepción, P. Botella, J. M. L. Nieto, *Appl. Catal. A: Gen.* 278 (2004) 45.
156. G. G. Cortez, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, *Catal. Today* 78 (2003) 219.
157. M. A. Bañares, S. J. Khatib, *Catal. Today* 96 (2004) 251.
158. S. Yang, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8987.
159. V. Ermini, E. Finocchio, S. Sechi, G. Busca, S. Rossino, *Appl. Catal. A: Gen.* 198 (2000) 67.
160. B. Mitra, I. E. Wachs, G. Deo, *J. Catal.* 240 (2006) 151.
161. R. Grabowski, *Appl. Catal. A: Gen.* 270 (2004) 37.
162. D. Courcot, A. Ponchel, B. Grzybowska, Y. Barbaux, M. Rigole, M. Guelton, J. P. Bonnelle, *Catal. Today* 33 (1997) 109.

163. R. P. Singh, M. A. Bañares, G. Deo, J. Catal. 233 (2005) 388.
164. K. Routray, G. Deo, AIChE J. 51 (2005) 1733.

---

## **2. Objectives**

---

The main aim in the investigations presented in this manuscript is to reach a better understanding of the relationship between structure and catalytic behaviour of Mo, V and Cr oxide catalysts.

In order to reach this aim, the structure and activity of different series of alumina-supported simple and mixed oxide catalysts (MoVA, Mo-additive, Cr-P) with different oxide loadings were determined. The study aims to find a relation between the activity and selectivity of the catalysts in propane oxidative dehydrogenation and the structural properties of the active surface species during reaction. In order to do so, studies were carried out to:

- 1) Understand the difference in activity and selectivity due to the nature of the supported oxides.
- 2) Determine the nature of the mixed oxide phases which are present on the surface of the mixed catalysts.
- 3) Assess the influence of the total oxide loading in the propane ODH reaction.
- 4) Identify the nature and function of the active sites.
- 5) Reach an understanding at molecular level of the structure-activity/selectivity relationship of these catalysts.



---

### 3.1. Catalyst Preparation

---

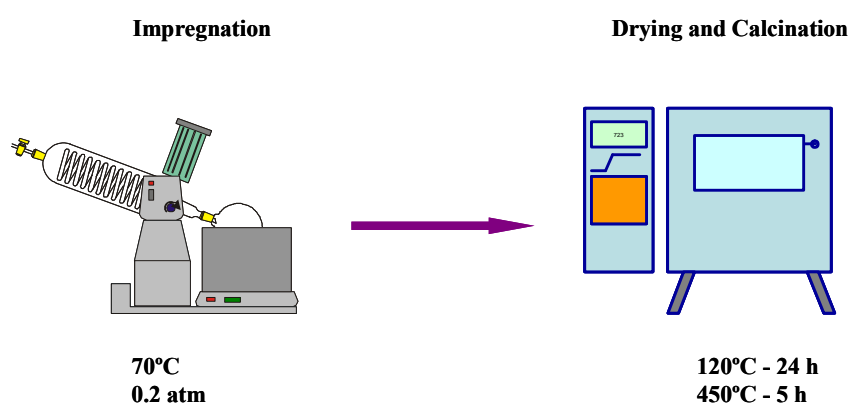
Three different methods were used to prepare the catalysts: 1) aqueous impregnation, 2) incipient wetness impregnation, and 3) ceramic method by grinding a mixture of oxides. The first two methods were employed to prepare the supported catalysts, while the third method was used to prepare the bulk reference samples.

In the aqueous impregnation method, a solution of the precursors with excess solvent is employed and therefore, this method is conveniently applied when preparing supported catalysts where a high interaction between the supported oxides is desired in order to form mixed phases. Therefore this method was employed to prepare the high loading mixed catalysts (Chapters 4 and 6). On the other hand, the incipient wetness impregnation method is a more careful method which provides highly dispersed oxide catalysts, and therefore, this method was employed to prepare low loading catalysts ( $\leq$  monolayer) where the formation of mixed oxides was not desired (Chapter 5).

#### *3.1.1. Preparation of the Supported Catalysts by the Aqueous Impregnation Method*

This method was employed to prepare the following series of catalysts: **MoVA-h series**, which consists of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported, high loading, simple and mixed Mo and V oxide catalysts; **CrPA series**, consisting of simple Cr oxide and mixed Cr-P oxide supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

An aqueous solution of the metal oxide precursor was prepared and the support,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Engelhard, 164 m<sup>2</sup>/g), was added to the solution. The resulting suspension was dried in a rotary evaporator at 70°C and 0.2 atm. The impregnated solids were dried at 120°C for 24 hours and then calcined at 450°C (following a 5 °C/min ramp) for 5 hours, under air flow. Figure 3.1. shows a diagram of this preparation method. In the case of the mixed catalysts, these were prepared by co-impregnation, i.e. the precursors were added simultaneously to form the solution.



**Figure 3.1.** Diagram of the experimental procedure employed with the catalysts prepared by the aqueous impregnation method.

The precursors employed for the preparation of the catalysts of these two series are shown in Table 3.1. The vanadium precursor,  $\text{VO}_3\text{NH}_4$ , shows a low solubility in water, and therefore, to increase its solubility, oxalic acid (Panreac) was added to the solution, since oxalic acid is a chelating agent and forms an ionic

oxalate complex with  $\text{VO}_3^{1-}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[(\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ , thus increasing its solubility. The mass of oxalic acid added doubled the mass of the ammonium metavanadate employed.

**Table 3.1.** Precursors employed in the preparation of the supported metal oxide catalysts.

Supported Metal Oxide	Precursor
$\text{MoO}_3$	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)
$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{VO}_3\text{NH}_4$ (Sigma-Aldrich)
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)
$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (Panreac)

The catalysts are labelled as  $n\text{Mo}_x\text{V}_y\text{A}$  and  $n\text{Cr}_x\text{P}_y\text{A}$ , where “ $n$ ” indicates the total number of supported metal atoms per  $\text{nm}^2$  of the alumina support; “ $x:y$ ” indicates the atomic proportion of the metals of the different supported oxides. In the case of the simple oxide catalysts, only the employed metal is indicated; when  $x=y=1$ , no numbers are indicated. Table 3.2. shows the catalysts that were prepared using this method.

**Tabla 3.2.** MoVA and CrPA series catalysts, prepared by the aqueous impregnation method.

Series	Group	Catalyst	Support	Mo and V loading	
				(Mo+V)*	Mo:V
MoVA	Simple Oxide Catalysts	24VA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	0:1
		24MoA		24	1:0
	Mixed Mo-V Catalysts Total loading= variable Mo:V = constant = 1	12MoVA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	1:1
		24MoVA		24	1:1
		60MoVA		60	1:1
		24Mo <sub>9</sub> VA		24	9:1
	Mixed Mo-V Catalysts Total loading= constant Mo:V = variable	24Mo <sub>5</sub> VA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	5:1
		24Mo <sub>2</sub> VA		24	2:1
		24MoVA		24	1:1
		24MoV <sub>2</sub> A		24	1:2
		24MoV <sub>5</sub> A		24	1:5
		Catalyst	Support	Cr and P loading	
				(Cr + P)*	Cr:P
CrPA	Catalizadores de óxidos simples	3CrA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	1:0
		6CrA		6	1:0
		12CrA		12	1:0
		24CrA		24	1:0
	Catalizadores mixtos Cr-P carga total = variable Cr:P = constante = 1	6CrPA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	1:1
		12CrPA		12	1:1
		24CrPA		24	1:1

\* atoms/nm<sup>2</sup> of support

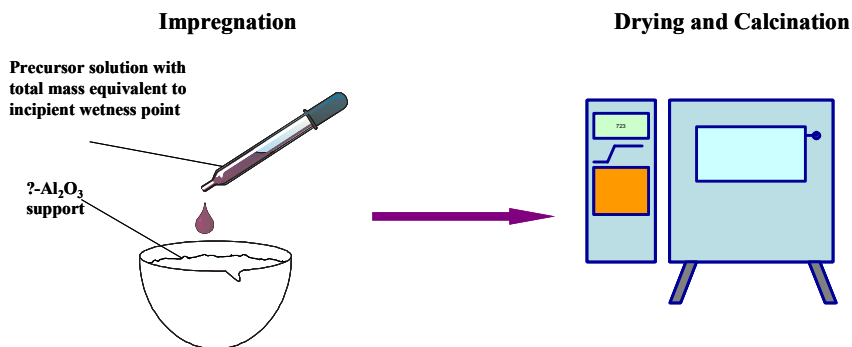


### 3.1.2. Preparation of the Supported Catalysts by the Incipient Wetness Impregnation Method

This method offers a more precise control over the supported oxides' dispersion and it was employed to prepare the following catalyst series: **MoVAI-I series**, which consists in simple and mixed Mo and V oxide catalysts with low loadings, supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and **Mo-additive series**, formed by the low loading Mo oxide catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

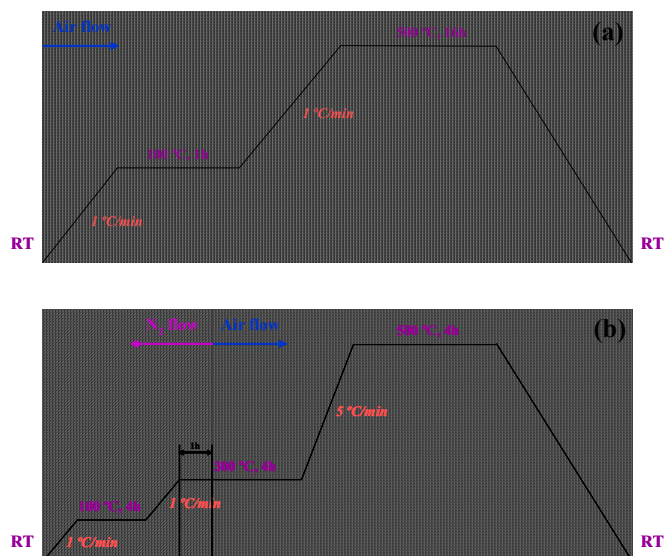
#### MoVA- series Preparation

In the case of the Mo oxide catalysts, an aqueous solution of the precursor Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) was prepared using a mass of water specified by the point of incipient wetness of the support employed. In the case of the alumina employed (Engelhard, 203 m<sup>2</sup>/g), the incipient wetness point for water was determined and resulted to be 80% of the mass of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> employed. Since the precursor already contains water molecules, the water was added in a way that the total mass of precursor + solvent added up to result in 80% of the mass of support to be impregnated. The support was physically mixed with the solution until it apparently dried and it was left at room temperature overnight. Next, the sample was dried at 100 °C for one hour and calcined at 500°C for 16 hours in an air flow. This preparation procedure is shown in the diagram in Figure 3.2. These catalysts were named *n*MoA-I, where “*n*” indicates the total number of supported metal atoms per nm<sup>2</sup> of alumina.



**Figure 3.2.** Diagram of the experimental procedure employed with the catalysts prepared via the incipient wetness method.

The vanadium oxide catalysts had to be prepared under an inert atmosphere due to the fact that the isopropoxide precursor employed is sensible to the oxygen and the humidity present in air. Therefore, the dissolution and impregnation were carried out in a glove-box with a controlled atmosphere. The  $\text{VO}[\text{CHO}(\text{CH}_3)_2]_3$  (Alfa-Aesar) precursor was dissolved in isopropanol. The incipient wetness point for isopropanol on alumina is 60% of the mass of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The isopropanol solvent was added so that the total mass of precursor + solvent was 60% of the mass of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  which was to be impregnated. The support was added to the solution in a ceramic crucible and left to dry overnight in the glove-box. Next, the samples were dried at 100 °C for four hours under  $\text{N}_2$  flow and then heated to 300 °C for one hour, still under  $\text{N}_2$  flow to avoid a sudden oxidation of the precursor. At this point the  $\text{N}_2$  flow was switched to air flow and the catalysts were calcined in air flow at 500 °C for 4 hours. These catalysts were named  $n\text{VA-l}$ , where “ $n$ ” indicates the total number of metal atoms supported per  $\text{nm}^2$  of alumina. Figure 3.3 shows the drying and calcination profiles employed with the Mo and V catalysts.



**Figure 3.3.** Calcination profiles for the (a) Mo-based and (b) V-based catalysts prepared by the incipient wetness impregnation method. (RT = Room Temperature)

The low loading mixed Mo-V oxide catalyst was prepared by the incipient wetness impregnation in two steps. In the first step, the alumina was impregnated with the Mo precursor ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) and calcined using the same method employed for the  $n\text{MoA}$  catalysts. Next it was impregnated with the V precursor ( $\text{VO}[\text{CHO}(\text{CH}_3)_2]_3$ ) and dried and calcined in the same way as the  $n\text{VA}$  catalysts. These mixed catalysts were named  $n\text{Mo}_x\text{V}_y\text{A-I}$ , where “ $n$ ” indicates the total number of metal atoms supported per  $\text{nm}^2$  of alumina. The “ $x:y$ ” ratio indicates the atomic proportion of Mo:V. Table 3.3. shows the catalysts prepared using this method.

**Table 3.3.** MoVA-I series catalysts, prepared by the incipient wetness impregnation method.

Serie	Group	Catalyst	Support	Mo and V loading	
				(Mo + V)*	Mo:V
MoVA-I	Catalizadores de óxidos simples	4MoA-I	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	1:0
		4VA-I		4	0:1
	Catalizadores mixtos Mo-V	6Mo <sub>2</sub> V <sub>4</sub> A-I	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	1:2

\* atoms/nm<sup>2</sup> of support

### **Mo+aditive series Preparation**

The catalysts of Mo oxide with additives were prepared by the incipient wetness method where the impregnation of Mo and the additives were carried out in two steps. In all cases, the additive was impregnated first, the sample was calcined and the resulting solid was impregnated with the molybdenum precursor and calcined again. The additives that were used are: Co, Cr, Fe, Na, Ni, P, W and the precursors used to impregnate these additives are shown in Table 3.4.

**Table 3.4.** Precursors employed to impregnate the additives to the molybdenum oxide catalysts.

Additive	Precursor
CoO	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Co·4H <sub>2</sub> O cobalt acetate (Pfaltz & Bauer)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O nonhydrate chromium nitrate (Alfa Aesar)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Fe iron acetate (II) (Aldrich)
Na <sub>2</sub> O	NaOH sodium hydroxide solution (Sigma-Aldrich)
NiO	Ni(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> nickel acetate (Pfaltz & Bauer)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> phosphoric acid (Fischer Chemicals)
WO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ·xH <sub>2</sub> O ammonium (meta) wolframate (Pfaltz & Bauer)

These catalysts were named  $n\text{Mo}_x(\text{additive})_y\text{A}$ , where “ $n$ ” indicates the total number of supported metal atoms per  $\text{nm}^2$  of alumina. The ratio “ $x:y$ ” indicates the atomic proportion of Mo:additive. Table 3.5 shows all the catalysts of this series which were prepared by the incipient wetness method.

**Table 3.5.** Mo+additive series catalysts, prepared by the incipient wetness method.

Series	Group	Aditivo	Catalyst	Support	Mo and additive loading	
					(Mo + additive)	Mo:additive
Mo-additive	$5\text{Mo}_4\text{additive}_1$	Co	$5\text{Mo}_4\text{Co}_1\text{A}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	5	4:1
		Cr	$5\text{Mo}_4\text{Cr}_1\text{A}$			
		Fe	$5\text{Mo}_4\text{Cr}_1\text{A}$			
		Na	$5\text{Mo}_4\text{Na}_1\text{A}$			
		Ni	$5\text{Mo}_4\text{Ni}_1\text{A}$			
		P	$5\text{Mo}_4\text{P}_1\text{A}$			
		W	$5\text{Mo}_4\text{W}_1\text{A}$			

### 3.1.3. Preparation of the Bulk Reference Samples

The bulk reference samples were prepared by the ceramic method, in which the simple oxides of Mo ( $\text{MoO}_3$ ), V ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) and Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) were physically mixed using an atomic ratio of Mo:V:Al = 1:1:1. The mixture was ground and calcined at  $550^\circ\text{C}$  in air flow for 24 hours and the resulting sample was calcined in another cycle for 48 hours at the same temperature. Table 3.6. shows the reference samples prepared by this method.

**Table 3.6.** Bulk reference samples prepared by the ceramic method.

Catalyst	n° calcination hours	Mo:V:Al
B-MoVAl-24	24	1:1:1
B-MoVAl-48	48	1:1:1

---

## 3.2. Catalyst Characterization

---

The following sections briefly describe the principal characteristics of the experimental procedures which were carried out to characterize the catalysts.

### 3.2.1. Physical $N_2$ Adsorption. Specific Surface Area

#### Theoretical Principles

Gas adsorption, and particularly physical adsorption at low temperatures, is frequently used for the determination of the specific surface and size pore distribution of solid materials. The most extensively used method is based in the determination of nitrogen adsorption-desorption isotherms at the  $N_2$  boiling point (77 K). This method consists in representing the volume of adsorbed nitrogen per gram of the solid material, versus the equilibrium pressure, normally expressed as the relative pressure ( $P/P_0$ ), where  $P_0$  is the pressure of vapour saturation of  $N_2$  at 77 K. The amount of adsorbed gas at the equilibrium pressure is given by the difference between the amount of gas introduced and the amount required to fill the space around the adsorbing solid, i.e. the dead volume at the equilibrium pressure.

The adsorption isotherm is built point by point by introducing the different gas loadings over the adsorbing solid, using a volumetric technique of dosification and applying the ideal gas laws. The dead volume is calculated with precision by using a gas that hardly adsorbs on the solid, as is the case with He. Before determining the adsorption isotherm, the samples are degassed to remove all physisorbed species on their surface.

The analysis of the shape of the isotherm (adsorption-desorption branches) gives information about the pore distribution. The specific surface area is determined by the BET (**B**runauer, **E**mmett y **T**eller) method (1). This method consists in calculating the monolayer volume ( $V_m$ ) of the adsorbed species. With this value, the specific BET surface area can be calculated using the equation:

$$S_{BET} = \left( \frac{V_m}{22414} \right) \cdot N_A \cdot \sigma \quad [3.1]$$

where:

$V_m$  : monolayer capacity

$N_A$ : Avogadro number ( $6.022 \cdot 10^{23}$  atoms/mol)

$\sigma$ : transversal section of an adsorbate molecule on the solid

In the case of liquid  $N_2$ , the value of  $\sigma$  is  $0.162 \text{ nm}^2$  according to IUPAC (2). The value of  $V_m$  is obtained by adjusting the adsorption experimental data to the BET isotherm:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad [3.2]$$

where:

P: equilibrium pressure

P<sub>0</sub>: vapour saturation pressure for liquid N<sub>2</sub> at 77 K

V: adsorbed volume

V<sub>m</sub>: monolayer volume

C: constant related with the condensation heat and adsorption of the adsorbate; the higher the value of C, the stronger is the interaction adsorbate-adsorbing solid).

If only the section where the monolayer is formed is considered, representing the experimental data of  $P/V_{\text{ads}}(P_0 - P)$  versus  $P/P_0$ , gives a straight line according to equation 3.2.; the slope and the intersection of this line with the axis give the values of C and V<sub>m</sub> respectively.

The BET model is an extension of the Langmuir theory which considers multilayer adsorption. The application of this method is limited to a reduced range of pressures where the equation adjusts well to the experimental data. In practice, the linearity is maintained for  $0.05 < P/P_0 < 0.3$  approximately, and it is in this interval that the BET model can be applied. Below this limit, the micropores are



filled and adsorption on the more reactive sites is favoured, while above this limit capillary condensation takes place.

### **Apparatus**

The nitrogen adsorption isotherms were recorded on an automatic Tri-Star de Micromeritics apparatus. Prior to the adsorption experiments, the samples were degassed at 393 K for 12 hours to remove all species that could be physically adsorbed on the external surface and pores.

### ***3.2.2. In-situ Laser-Raman Spectroscopy***

#### **Theoretical Principles**

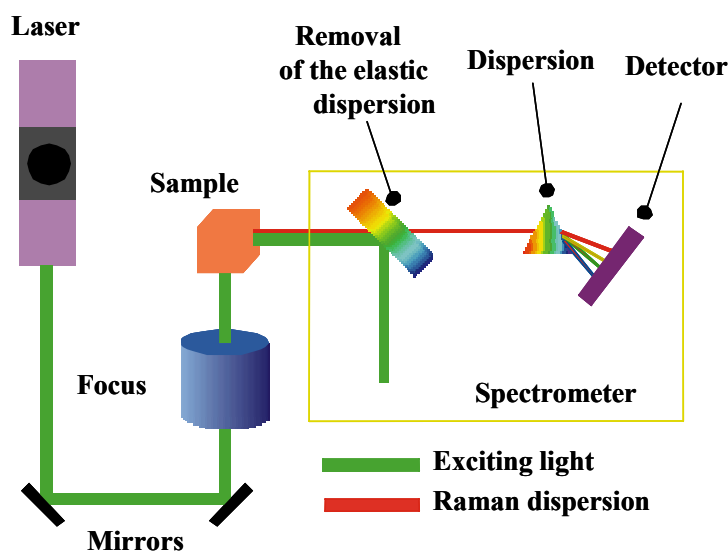
The physicist C. V. Raman discovered, in 1928, that the wave number of a small fraction of the dispersed radiation by certain molecules is different from the wave number of the incident light and the shift observed in the wave length depends on the chemical structure of the molecules that cause the dispersion (3).

When a sample is irradiated with photons, it is excited and it can relax in two ways: returning to its original energetic state or end up in a different energetic state. Usually it returns to its initial state liberating an amount of energy equal to the energy absorbed, constituting the elastic or Rayleigh dispersion. But there are occasions in which the molecule does not return to its initial state, giving an inelastic dispersion that characterizes the Raman phenomenon. Normally the molecule ends up in a higher energy state and the consequent Raman dispersion is

named Stokes dispersion; when the molecule ends up in a lower energy state, the Raman dispersion is called anti-Stokes. The Stokes transitions are more favoured than the anti-Stokes transitions at moderate temperatures and therefore, Raman studies are usually carried out in the Stokes region. The difference between the Stokes and anti-Stokes bands with respect to the Rayleigh dispersion corresponds to the difference between energy levels in one direction or the other (4)

These transitions between energy levels correspond to transitions between vibrational states. To obtain a Raman spectrum, the sample is irradiated with a laser beam and the dispersed radiation is studied. In this way, Raman spectroscopy measures the vibrational frequencies as a shift between the energy of the incident and dispersed light. Since this value does not depend on the wave length, the Raman shift of the bands obtained is always the same, independently of the light used to irradiate the sample.

Raman spectra are obtained by irradiating the samples with a laser source with a monochromatic radiation. During the irradiation, the spectrum radiation at a certain angle (normally  $90^\circ$ ) is registered. The intensity of the Raman lines is, at the most, 0.001% of the intensity of the source; therefore the Raman apparatus usually has a device that removes the elastic dispersion, allowing the use of very sensitive detectors. Figure 3.4. shows a diagram of the main components of a conventional Raman spectroscopy apparatus.



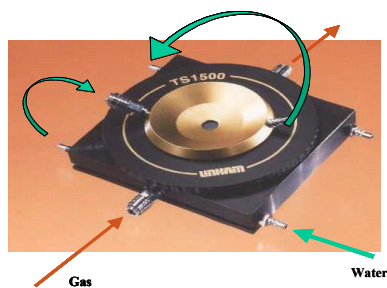
**Figure 3. 4.** Diagram of the main parts of a Raman spectrometer.

Raman spectroscopy studies the same type of transitions as infrared (IR) spectroscopy, however, it follows different selection rules which have certain advantages compared to IR: i) the design of the cells is easier since quartz or glass may be used, allowing to carry out experiments in extreme temperature conditions; ii) the presence of a microscope allows the use of minimum quantities of sample; iii) it is possible to register spectra of the samples under hydrated and dehydrated conditions, since in this case water absorption is not a problem (unlike IR); iv) Raman spectroscopy is very sensitive to microcrystallites ( $< 4$  nm) and amorphous phases, and it is able to detect phases that other techniques cannot. Raman spectroscopy is especially useful to study the structure of supported oxides because it can study the vibrations of the terminal M=O bonds, the M-O-M bonds

between the supported metal oxides, and the metal-support bonds, M-O-Support, under different temperature and atmospheric conditions (5).

### **Apparatus**

The Raman spectra were recorded using a Renishaw Micro-Raman 1000 System, equipped with a CCD detector refrigerated at 200 K. Two different laser beams were employed to excite the samples. In some cases, a He-Ne 633 nm laser was used and in other occasions, an Ar 514 nm laser was employed. The system has a simple monochromator and a holographic Notch filter to remove the elastic dispersion and in this way obtain a higher Raman signal than triple monochromator spectrometers. A Linkam TS-1500 cell (Figure 3.5.) was used to treat the samples under different atmospheres and at temperatures up to 1500 °C.



**Figure 3.5.** Linkam TS-1500 Cell.

The samples were analyzed in a powdered form to avoid diffusion problems and to assure that the entire sample in the cell was exposed to the gas flow. Spectra were recorded on different points of each sample to make sure that

the samples were homogeneous. The spectral resolution is near 3 cm<sup>-1</sup> and the spectra acquisition normally consisted in ten 30-second accumulations.

### 3.2.3. X-Ray Diffraction (XRD)

#### **Theoretical Principles**

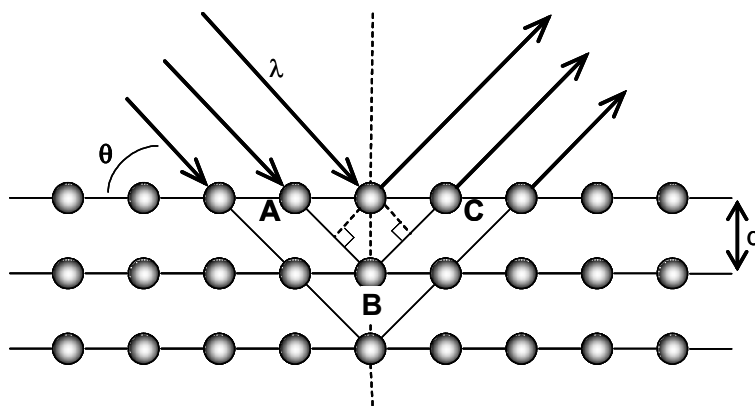
The wave length of X-rays is around the same magnitude as the interatomic distances of solids. X-ray diffraction is based on the reflection of the electromagnetic waves that are irradiated by the successive planes of the crystal atoms. When an X-ray reaches a crystal surface under any  $\theta$  angle (Figure 3.6.), a part of the radiation is reflected, while another part penetrates further. This situation repeats itself in the successive layers. The reflected waves on a crystal plane are in phase concordance, and only under certain conditions they are in phase concordance with waves diffracted by two successive planes. Therefore it is necessary that the difference between the routes of two diffracted waves is an entire number of wave lengths ( $n\lambda$ ). In this way, for two waves that are reflected in a point P, the difference in the routes in the two first planes is  $\delta = AB + BC$ . From the symmetry of the system,  $AB = BC$  and  $\delta = 2 \cdot AB$  and therefore  $\delta = 2 \sin(\theta)$ , where 'd' is the distance between two consecutive planes. The reflexion condition elaborated by W. Bragg and W. L. Bragg (6) indicates that the difference in the routes followed must be an entire number of the wave length:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad [3.3]$$

According to this equation, different reflexion orders are given by the value of  $n = 1, 2, 3, \dots$ . This equation indicates that for any wavelength, there is a

limit in the spacing which can give place to a diffraction spectrum. This limit is given by the equation:

$$d_{\min} = n\lambda / 2 (\sin(\theta))_{\max} = n\lambda / 2 \quad [3.4]$$



**Figure 3.6.** Bragg's reflexion condition.

The distance between the different planes of the crystal lattice determines the value of the Bragg angle, which is considered as a “fingerprint” of the crystalline solid. In this way, the diffraction patterns provide unmistakable information about the crystalline structure. The angular position of the maximum points of the diffraction patterns are related with the parameters of the unit cell (repeated cell in the crystal), while their intensities reflect the symmetry of the lattice and the electronic density in the unit cell (7). Every crystalline substance produces a unique diffraction pattern. If there is a mixture of different components, each phase produces its own diffraction pattern independently of the

other phases; therefore this technique can be used to identify phases in such mixtures.

A diffraction pattern consists in an X-ray tube, a plane cell where the samples in powder form are positioned in the optical centre of a goniometer and a detector (radiation counter) is situated on the edge of the angular system. The number of counts obtained per unit of time is proportional to the intensity of the radiation that reaches the detector. This intensity is represented graphically as a function of the angle,  $2\theta$ , and thus, the diffraction pattern is represented.

### **Apparatus**

The XRD studies were carried out using two different models of diffractometers: a Seifert 300P and a PANalitical X'pert PRD MPD. The samples were ground and deposited on a steel plate. The working conditions of the source were 40 kV and 40mA. The diffraction patterns were registered in a step mode with a Bragg angle ( $2\theta$ ) from  $5^\circ$  to  $70^\circ$ , a step of  $0.02^\circ$  and an accumulation time of 4 seconds. The apparatus is connected to a computer system that treats the diffraction patterns obtained (RayfleX version 2.29<sup>TM</sup> or X'Pert Highscore Plus). The crystalline phase identification was carried out by comparing the position and the intensity of the diffraction lines with patterns from the *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) database.

### *3.2.4. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*

#### **Theoretical Principles**

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) employs photons with an energy ranging 100-10000 eV, belonging to the X-ray region of the electromagnetic spectrum. At these high energy values, the photons pull out the electrons of the deep levels of the atoms.

The XPS technique is based on the photoelectric effect represented in Figure 3.7. When a sample is irradiated with a beam of high energy X rays ( $h\nu$ ), an emission of electrons, from the internal levels of the atoms of the sample, takes place. The electrons that possess a binding energy lower than the energy of the exciting X-rays, are emitted with a certain kinetic energy that must fulfil the equation of the photoelectric effect:

$$E_c = h\nu - E_b - \phi \quad [3.5]$$

where:

$E_c$ : kinetic energy of the emitted electron

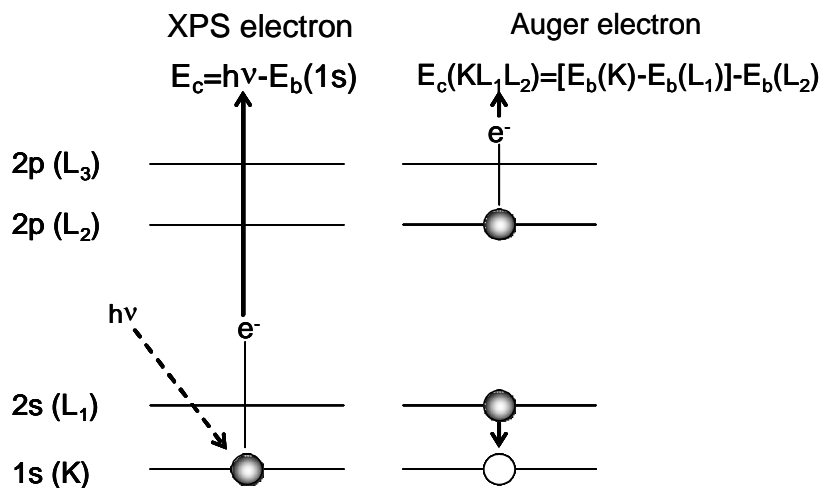
$h\nu$ : exciting energy

$E_b$ : binding energy of the excited electron

$\phi$ : work function of the spectrometer



In an XPS spectrum, the intensity of the flow of emitted electrons by the sample is represented as a function of their kinetic energy, or, more frequently, as a function of their binding energy.



**Figure 3.7.** Photoelectric effect and Auger process.

Although an X-ray photon can penetrate and excite the photoelectrons that are at various hundred nanometers from the surface, only the photoelectrons that proceed from the most external layers actually have the opportunity to escape from the material and eventually reach the detector and be measured. The majority of XPS determinations of solid samples generate useful information only to a depth of 2 nm from the surface of the catalytic systems.

The usefulness of the XPS technique is a result of the chemical shifts observed for the different binding energies of the electrons of the internal levels of the atoms. The binding energies of the internal electrons are affected by the

valence electrons and, consequently, by the chemical surrounding of the atom. When the atomic distribution that surrounds an excited atom changes, the local charge of the environment also changes in that atomic site. At the same time, this change is reflected as a variation in the binding energy of all the electrons of that particular atom. In this way, not only the valence electrons, but also the binding energies of the internal electrons undergo a characteristic shift. These shifts are inherent to the chemical species implicated and constitute the base of the chemical-analytical application of the XPS technique. In a simplified manner, the shifts observed in the photoelectronic lines of the XPS spectra reflect the rise in the values of the binding energies when the oxidation state becomes more positive. From a quantitative point of view, the intensity of the photoelectronic lines is proportional not only to the efficient photoelectronic section of a particular element, but also to the number of atoms of that element that are present in the sample.

Simultaneously to the XPS process, the effect of the Auger relaxation takes place (Figure 3.7.). As a consequence of the extraction of an electron during the photoelectronic process, the original atom remains excited. One possibility to lose the excess energy is by emitting another electron (Auger electron). The kinetic energy of this electron corresponds to the difference between the liberated energy during the relaxation of the excited ion ( $E_b(K) - E_b(L_1)$ ) and the energy necessary to pull out the second electron ( $E_b(L_2)$ ). The fact that this energy does not depend on the energy of the exciting source ( $h\nu$ ) but on the difference of the binding energies in the implied levels, allows discriminating the photoelectric peaks from the Auger peaks.

A conventional XPS apparatus possesses a monochromatic X-ray source; the most commonly used sources are Mg ( $h\nu=1253.6$  eV) and Al ( $h\nu=1486.6$  eV).

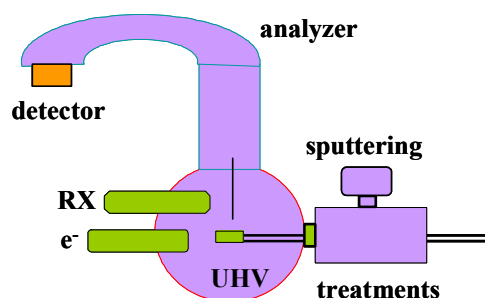
A system of electrostatic lenses guides the electrons that proceed from the sample towards the energy analyzer. In this analyzer, the electrons are directed by a potential difference applied on deviation electrostatic plates. For every potential difference applied, the electrons with a determined kinetic energy go through the exit gap of the analyzer and reach the detector. In practice, the potential difference is varied so as to cover the kinetic energy of all the electrons. It is necessary to obtain high vacuum conditions in all the system to avoid the attenuation of the electron beam as a consequence of inelastic collisions; thus, the apparatus disposes of a system of pumps (rotatory, turbomolecular and ionic) in series.

A specific problem that appears with the analysis of non-metallic catalysts is the effect of the charge of the sample as a result of the continuous emission of electrons in samples that are weak conductors. These samples get positively charged and the binding energies observed are shifted to higher values. To solve this problem, it is hypothesized that this charge effect is homogeneous in the entire sample and that the XPS peaks must be shifted in the same value; taking this into account, an internal standard is used. Usually the standard used is the binding energy of the 1s electrons of carbon (284.9 eV) that are originated from the hydrocarbons that are present in the atmosphere.

### **Apparatus**

The XPS spectra were obtained using a VG ESCALAB 200R (VG-Scientific) spectrometer. This apparatus has a source of X-ray emission with a double Mg (1253.6 eV) and Al (1486.6 eV) anode, that operate at 12 kV and 10 mA. This apparatus is equipped with a semispheric analyzer and five channeltron type detectors. The work pressure in the analysis chamber was always below  $7 \cdot 10^{-7}$

<sup>9</sup> mbar. Figure 3.8. shows a simplified diagram of the main components of the XPS apparatus.



**Figure 3.8.** Simplified diagram of the XPS apparatus.

The powdered samples were placed in a copper sample-holder in a cylinder with the following dimensions: 8 mm diameter and 1 mm high. The sample was put under pressure by a Teflon disc in order to obtain a plain and homogeneous surface. This also avoids the sample getting dragged away in the degassing process. Next, the sample-holder was introduced in the pretreatment chamber, where the sample was treated. The samples were degassed at room temperature. Finally the sample was placed in the analysis chamber.

The spectra were registered at 20 eV and various spectra were accumulated so as to obtain a good signal/noise ratio (with a 0.1 eV increment and 50 ms accumulations). The intensities of the peaks ( $I_p$ ) were evaluated by integrating the area under the experimental curves once these were smoothed and adjusted lineal combination of Gaussian and Lorentzian curves of variable proportions. The best adjustments were chosen by minimizing the residues  $\chi^2$ . The

atomic ratios were calculated from the intensity relations, which were normalized with atomic sensitivity factors following the equation:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{\left[ \frac{I_1}{F_1} \right]}{\left[ \frac{I_2}{F_2} \right]} \quad [3.6]$$

where,

$I_i$ : area under the peak

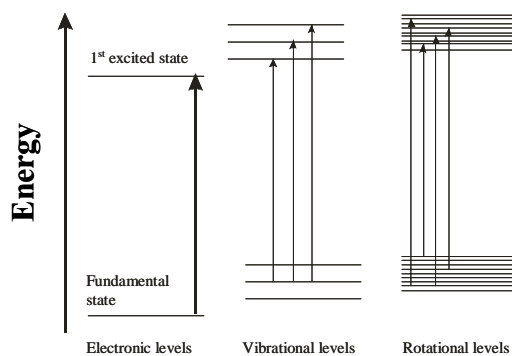
$F_i$ : atomic sensitivity factor

### 3.2.5. UV/Vis DRS Spectroscopy

#### **Theoretical Principles**

UV/Vis spectroscopy uses the part of electromagnetic spectrum where the radiation wavelength covers the range 200-900 nm. At this energy, electronic transitions occur from the fundamental levels to excited electronic states. There is a big distance between the different electronic levels of a simple molecule and therefore only a high energy photon is able to cause a transition from one level to another. Figure 3.9. shows the different energetic levels of a molecule.

An absorption spectrum is based in a graphic representation that shows the wavelength distribution of the light intensity which is absorbed by a sample. Therefore, it is a measurement of the probability with which a sample can change from its ground state to an excited electronic state as a function of the exciting energy. Ideally, the absorption spectrum of a molecule would consist in a series of thin peaks which would appear at the wavelength corresponding to the energy the photon needs to produce the electronic transition. In practice, most absorption spectra are formed of wide bands. The reason wide bands are obtained instead of thin peaks is the fact that the electronic transitions take place at the same time as other transitions that take place at the rotovibrational levels that exist in each electronic state. These sub-levels show very similar energies and therefore cause many simultaneous transitions. Also, the energetic levels of each molecule can be altered by collisions with other molecules, or by the effect of their environment in the case of solutions.



**Figure 3.9.** Different energy levels that are present in a molecule.

The absorption spectrum is based on the Lambert-Beer law which establishes that:

1) The proportion of light that is absorbed by a material is independent of the intensity of the light that reaches it.

2) The amount of absorbed light is proportional to the concentration of the molecules that absorb it during its path through the substance.

In the absorbance spectrum the absorbance as a function of the wavelength; absorbance is defined as:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I_T} = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad [3.7]$$

where:

$I_0$ : intensity of the incident light

$I_T$ : intensity of the transmitted light

$C$ : concentration of the absorbing species

$\varepsilon$ : extinction coefficient

$l$ : path length through the sample

UV/Vis spectroscopy can also be applied to solids, however in this case, it is not possible to measure the transmitted Light and therefore reflection measurements are taken. The reflexion of light can be specular or diffuse; when light is reflected at the same angle at which it reaches the sample, it is called specular light, and the light which is reflected at other angles is called diffuse light.

The light which is reflected by a solid sample depends on many factors. Kubelka-Munk developed in 1931 (8) a theory that relates the reflectance properties with the properties of the material. This theory considers that the sample can be treated as a continuous medium and it defines an absorption coefficient (K) and a dispersion coefficient (s); in this way, the Kubelka-Munk function relates the reflectance, measured experimentally, with the absorbance and the concentration of the sample with the following equation:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{s} = \frac{Ac}{s} \quad [3.8]$$

## **Apparatus**

The absorption spectra were recorded by a UV/Vis Cary 5000 spectrophotometer. The diffuse reflectance was measured by the accessory of the integration sphere. The analyses were carried out using 500 mg of the sample which was finely ground and placed in the sample-holder. Before analysis, a white was measured with a PTFE disc. In the case of the measurements that were carried out under controlled temperature and atmosphere, the Praying-Mantis accessory was employed.



### 3.2.6. Temperature-Programmed Surface Reaction (TPSR)

#### **Theoretical Principles**

Temperature Programmed Surface Reaction (TPSR) is a thermo-analytical technique in which a characteristic property of a solid sample is related to its temperature in a process of programmed heating. In the case of methanol TPSR, the methanol (MeOH) molecule is used as a probe molecule to quantify the total number of surface sites, their distribution and their reactivity (9). Methanol is chemisorbed (by dissociative adsorption) on the surface of the solid oxides as methoxide and when the adsorption and thermo-programmed studies take place, the reaction products indicate the chemical nature of the sites, since the products obtained depend on the nature of these sites. Usually a mass spectrometer (MS) is connected to the TPSR system in order to monitor the outlet gas composition. Table 3.7. indicates the different products which can be obtained as a function of the type of active site.

## Experimental

**Table 3.7.** Product distribution resulting from the MeOH-TPSR experiment, with characteristic m/e values and their corresponding correction factors.

Product	Abreviation	Type of Site	Characteristic m/e value	Correction Factor *
Formaldehyde	HCHO	Redox	30	Normalized
Dimethyl ether	DME	Acidic	45	[m/z-45]-[m/z-75]/[m/z-40]
Carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	Basic	44	Normalized
Methanol	CH <sub>3</sub> OH		31	[m/z-31]-[m/z-60]/[m/z-40]
Methyl formiate	MF	Basic + Redox	60	Normalized
Dimethoxymethane	DMM	Acidic + Redox	75	Normalized
Water	H <sub>2</sub> O		18	Normalized
Carbon monoxide	CO		28	[m/z-28]-0.3[m/z-30]-0.1[m/z-44]/[m/z-40]

\*signals normalizad with Ar

## Apparatus

The MeOH TPSR experiments were carried out using a fixed bed quartz reactor. The gas feed was measured using mass flow controllers (Brooks).

The products from the reactor were lead to the mass spectrometer via stainless steel tubes with a 1/16" diameter. To avoid the products' condensation in this tube, it is maintained at 120 °C using an autothermic band and wrapped up with an insulating tape.

The product analysis was carried out using a Balzers QMG 125 mass spectrometer, with a quadrupole detector and a turbomolecular pump, in series with an additional rotatory pump, both of which belong to the Pfeiffer-Balzers brand.

0.15 grams of the catalyst with particle sizes ranging 0.25-0.125 mm were placed in the reactor using quartz wool to support the fixed bed. The experiments were carried out using a total 50 ml/min gas flow. The catalysts were first pretreated in a synthetic air flow at 450 °C. Then they were cooled down to 100 °C in air flow and once they reached this temperature, they were purged with an Ar/He (5% Ar in He) for one hour in order to clean the line with any air remnants. Once this was done, the gas flow was switched to a methanol flow diluted in Ar/He (2000 ppm CH<sub>3</sub>OH / 5% Ar in He) maintaining the temperature constant at 100 °C. The methanol was used at a low concentration in order to make sure that it adsorbs on the catalyst surface and to avoid condensation and over-saturation problems. The reaction temperature was chosen to be 100 °C because it is a temperature that is high enough as to guarantee that the adsorption that takes place is actually chemisorption and that there is no methanol physisorption. At the same time, it is a sufficiently low temperature so as to avoid gas phase reactions. Both factors, low methanol concentration and temperature at 100 °C avoid an over-estimation of the chemisorbed methanol and consequently of the surface sites. These conditions have been studied and optimized by Briand et al (10).

Ar is used as an internal standard: all the characteristic  $m/z$  signals were normalized by the Ar  $m/z$  signal in order to avoid the pressure fluctuations in the MS chamber.

The MS signal indicates when the adsorption has ended since there is no methanol signal in the beginning of the process and as the catalyst sites get saturated, the methanol signal rises until it stabilizes, indicating that all the active sites of the catalyst must be 'occupied' by methanol and therefore the adsorption process has come to an end. Next, the methanol flow is interrupted and switched to an Ar/He flow for one hour in order to purge the system and remove the methanol that may remain in the tubes and may be physisorbed on the catalyst. Then the system is heated linearly up to 500 °C and the products are analyzed by the MS. Two different temperature ramps were used in the experiments, 5°C y 10°C/ min, depending on the sensibility that the measurements required.

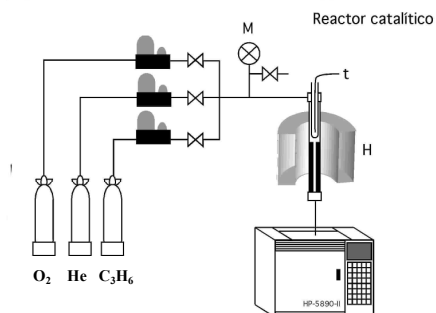
---

### **3.3. Catalytic Activity Measurements**

---

#### *3.3.1. Catalytic Activity Measurements in the Fixed Bed*

The propane ODH activity measurements were carried out in the apparatus shown in Figure 3.10. This system consists of three parts: i) gas feed; ii) a conventional fixed-bed catalytic micro-reactor; iii) a gas chromatograph connected in line with the reactor and equipped with a TCD detector to analyze the reaction products.



**Figura 3.10.** Diagram of the reaction apparatus used for propane ODH.

### **Gas Feed**

This part of the system works at atmospheric pressure; it consists of the gas feed, controlled by mass flow controllers of the Brooks brand, model 5878, for helium, oxygen and propane, all of which are connected by valves to their respective bottles. All the gases flow and converge into one branch which leads them into the reactor.

### **Fixed-Bed Catalytic Micro-Reactor**

The catalytic reactions were carried out in a fixed-bed micro-reactor consisting in a quartz tube with a 7 mm internal diameter and 9mm external diameter, joined to a capillary tube with a 6 mm external diameter; in the connecting point of these tubes, a quartz wool plug was placed in order to support the catalyst. A glass tube with a 6 mm external diameter is placed inside the 9 mm part of the reactor and inside it, a K-type thermocouple is placed to control the

oven temperature. For this, the thermocouple is connected to a Eurotherm 2408 temperature regulator. The reactor is designed to minimize the dead volume in both sides of the catalytic bed. The dead volume in the upper part must be eliminated in order to avoid gas-phase reactions and assure that the activity is only due to the catalyst. The dead volume in the bottom part of the catalytic bed is necessary to avoid the decomposition of the products in the outlet of the reaction zone.

The products from the reactor are led to a gas chromatograph (GC) through a 1/16" diameter stainless steel tube. This tube is maintained at 120 °C by wrapping it up with an insulating tape and controlling the temperature with an autothermic band controlled by a Toho (TM 105) temperature regulator connected to a J-type thermocouple; in this way, the condensation of products with low vapour pressure is avoided.

### ***Injection System and Chromatographic Analysis***

The products were analyzed using a Hewlett-Packard 5890 series II gas chromatograph connected in line with the reactor. This apparatus is equipped with a thermal conductivity detector (TCD) and a programming integrator of the Hewlett-Packard brand and model 3396 series II. The chromatograph has two automatic six way valves. The first one has a 3.15 cm-1 loop which is employed to inject the sample and the second one is situated between the two analytical tubes which are connected in series (Porapak Q 80/100 chemical column and the 5 Å molecular sieve). This second valve is used to isolate the molecular sieve in order to avoid the entrance of big molecules and leads these gases which exit the Porapak chemical column directly to the detector.

The analysis programme is carried out maintaining the injection area at 150 °C and the TCD detector at 200 °C. The programme follows the steps mentioned here:

1°) Automatic injection of the sample into the first six way valve.

2°) Separation of the gases in the Porapak chemical column at constant temperature (35°C): O<sub>2</sub> + CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>O.

3°) After seven minutes, the second six way valve commutes in order to avoid that molecules bigger than H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO and N<sub>2</sub> enter the molecular sieve. These bigger molecules are conducted directly from the Porapak chemical column to the detector.

4°) The columns are heated with a temperature ramp of 35°C/ min until 140°C to separate the other products in the Porapak column..

### **Method**

A mass of 0.3 grams of catalyst with a particle dimension within the range 0.250-0.125 mm was placed in the reactor. The experiments were carried out using the following gas feeds: 10 % O<sub>2</sub> and 10 % propane in He for the reactions which were carried out in the studies in Chapters 4 and 5; and 57 % O<sub>2</sub> and 5 % propane in He for the reactions carried out in Chapter 6. The total gas flow employed was 90 ml/min, having checked before that with this flow the reaction rates are not influenced by diffusion phenomena such as the transport of the reactive gases from the gas flow to the surface of the catalyst. The

measurements were taken at atmospheric pressure and in a temperature range from 200-430 °C. In the beginning of the test, the reactor temperature was held at 200 °C and once the temperature lecture was stabilized, the temperature was increased. At 300 °C several analyses were done. Next, the reaction was studied at several temperatures until a 10 % conversion was reached. Several measurements were taken at each temperature to assure the reproducibility of the data and the stationary state. The conversion, yield and selectivity of the products were determined based on the number of moles of the feed propane and the products, considering the number of carbon atoms of each molecule. The activity parameters used were calculated using the following equations:

Propane conversion:

$$X_c = \frac{\sum [(moles\ of\ molecules\ with\ a\ C\ atom)(C\ atoms\ in\ the\ molecule)]_{prod}}{3 \cdot (moles\ of\ C_3H_8)_{feed}} \times 100$$

Selectivity to the product i:

$$S_i = \frac{[(C\ atoms\ in\ i)(moles\ of\ i)]_{products}}{(moles\ of\ C\ in\ products)_{products}} \times 100$$

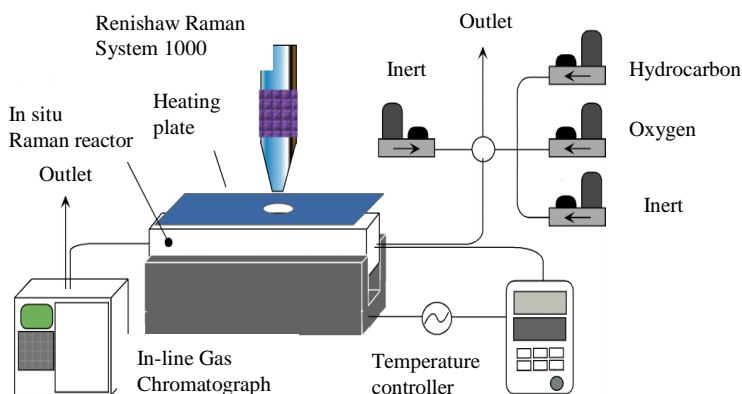
Yield to the product i:

$$\eta_i = \frac{[(C\ atoms\ in\ i)(moles\ of\ i)]_{products}}{3 \cdot (moles\ of\ C_3H_8)_{feed}} \times 100$$



### 3.3.2. Operando Raman Studies

Operando Raman spectroscopy consists in a combination of in-situ Raman spectroscopy under genuine reaction conditions, with the simultaneous activity measurement under reaction conditions. Thus, the operando cell must fulfil the requirements of an in-situ cell and also the requirements of a catalytic reactor. Therefore, an operando study is a step ahead of an in-situ study. This is a novel technique (5, 11-14) which is very useful for characterizing catalysts since the catalytic reactor is at the same time a reaction cell and therefore, the Raman spectra are registered in genuine reaction conditions and an activity measurement is obtained for each spectrum. Figure 3.11. shows the apparatus used to carry out Raman-GC operando studies.



**Figure 3.11.** Operando-Raman spectroscopy system.

The system works at atmospheric pressure and consists of a part of gas feed controlled by mass flow controllers of the Brooks brand, for helium, oxygen and propane. All the gases converge and are conducted to the reactor. The reactor

## ***Experimental***

---

exit is connected to the Hewlett-Packard 5890 series II gas chromatograph which is used for the fixed-bed micro-reactor describes in section 3.3.1. All the tubes in the system have a 1/8" diameter and are made of stainless steel; they are all heated at 140 °C using an autothermic tape. The gas feed system and the product analysis systems are both identical to the ones employed in the conventional apparatus of the fixed-bed micro-reactor system.

The fixed-bed reactor used in the Raman-GC operando studies is a quartz reactor and was designed and manufactured in the Institute of Catalysis and Petrochemistry (CSIC, Madrid). This reactor has optical quality walls and the catalytic bed is confined by quartz wool plugs at the entrance and exit of the gas flow. The catalytic bed is heated up to reaction temperature with a home-made ad-hoc oven which possesses an opening that allows focusing the catalytic bed and registering the Raman spectra. The reaction temperature is monitored with a K-type thermocouple which is introduced in a tube which is in the catalytic bed and is controlled by a Toho TC 22 temperature regulator. The Raman spectrometer employed is a Renishaw Raman System 1000 (described in section 3.2.2.). To avoid the local over-heating of the samples due to the laser beam during the acquisition of the spectra, the laser power was reduced to < 1 mW.

## ***Method***

The method employed for the Raman-GC operando studies for propane ODH was identical to the method described in section 3.3.1. The activity parameters were calculated in the same way as in the fixed-bed microplant.

---

## References

---

1. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
2. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pre Appl. Chem. 57 (1985) 603..
3. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, "*Introductory Raman Spectroscopy*", Academia Press: 1994.
4. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Biblioteca de Ciencias (CSIC), Ed. M. Faraldos, C. Goberna (2002).
5. M. A. Bañares, I. E. Wachs, J. Raman Spectrosc., 33 (2002) 359.
6. Jenkins, R. y Snyder, R.L., "*Introduction to X-ray powder diffractometry*" (1996), John Wiley & Sons Inc., New York.
7. Suryanarayana, C. y Norton, M.G., "*X-ray diffraction: a practical approach*" (1998), Plenum Press, New York.
8. P. Kubelka, F. Munk, Z. Tech. Phys. 12 (1931) 593.
9. L. E. Briand, J. M. Jehng, L. Corgnelaglia, A. M. Hirt, I. E. Wachs, Catal. Today 78 (2003) 257.
10. L. E. Briand, W. E. Farneth, I. E. Wachs, Catal. Tod. 62 (2000) 219.
11. M. O. Guerrero-Perez, M. A. Bañares, Chem. Commun. 12 (2002) 1292.
12. B. M. Weckhuysen, Chem. Commun. 97 (2002).
13. M. A. Bañares, M. O. Guerrero-Perez, , J. L. G. Fierro, G. G. Cortez, J. Mat. Chem. 3337 (2002).
14. G. Garcia-Cortez, M. A. Bañares, J. Catal. 209 (2002) 197.



---

**ABSTRACT**

---

High loading  $\gamma$ -alumina-supported mixed Mo-V oxide catalysts (MoVA series) are studied in this chapter. These catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation method. On one hand, in section 4.2, the simple oxide catalysts (24MoA and 24VA) are compared with the mixed oxide catalysts (24MoVA and 60MoVA) and a study of the influence of the nature and loading of the supported oxides on the structure and catalytic activity in propane ODH was carried out. From these studies, it was observed that in the simple oxide catalysts, 24MoA and 24VA, the metallic oxides,  $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  are formed respectively, while in the mixed oxide catalysts, mixed phases are also formed:  $\text{AlVMoO}_7$  and  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . These studies also provided the assignation of the Raman bands of phase  $\text{AlVMoO}_7$  for the first time in literature. The formation of these mixed phases implies a reaction between the supported oxides and the oxide support since the presence of Mo promotes the reactivity in solid state of the Al sites of the alumina support at high loadings, promoting the migration of the supported phase, reacting with the Mo and V species and forming the mixed phases. The phase  $\text{AlVMoO}_7$  seems to be associated to the redox properties in the mixed catalysts, as seen from the results obtained from the methanol TPSR experiments. In propane ODH, the presence of the mixed phases causes a higher selectivity to propene and the Raman-GC Operando experiments indicate that the  $\text{V}_2\text{O}_5$  phase redisperses during reaction to V surface oxide species. The studies of the influence of total oxide loading in the mixed catalysts indicate that the formation of the mixed phases is favoured at intermediate loadings which are above monolayer coverage with a maximum interaction among Mo-V-Al. The number of exposed sites decreases with total loading.

A second study was carried out (section 4.3) in which mixed Mo-V oxide catalysts with different Mo:V ratios were employed maintaining the total supported oxide loading constant (24 metal atoms/nm<sup>2</sup> of alumina support). These mixed catalysts were compared with the simple oxide catalysts, 24MoA and 24VA. The structural characterization showed that the same mixed phases were formed, but the relative population of the different phases varied as a function of the Mo:V atomic ratio. Normalization of the intensity of the Raman bands provided a means to observe different trends in the relative population of the phases as a function of the Mo:V ratio. In this way, it was observed that the mixed phases, AlVMoO<sub>7</sub> and Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> are formed in parallel and at the expense of the pure oxides, MoO<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The relative population of these phases reaches its maximum when the Mo:V proportion is intermediate, giving a maximum Mo-V-Al interaction. The activity in propane ODH is related with the phase distribution; the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phase is associated to the higher activity, while MoO<sub>3</sub> is associated to a lower activity. The mixed phase AlVMoO<sub>7</sub> seems to be associated to a higher yield in propene, whereas the molybdate phase, Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> seems to be related to a higher selectivity in propene.

---

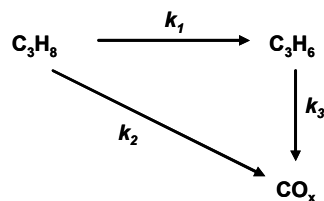
## 4.1 Introduction

---

The most efficient catalysts for the propane ODH reaction are the catalysts that are based on vanadium and molybdenum oxide (1-15). Studies have been carried out using bulk mixed oxides as catalysts and it has been observed that these types of catalysts are efficient in alkane oxidation to obtain alkenes, oxygenated products and nitriles (2,16-21). The nature of the active phase on the surface of these bulk catalysts is difficult to study and as yet, remains unknown. Therefore, it is important to study the surface of mixed oxides to reach a better understanding of the nature of the active sites.

In the case of the supported catalysts, the chemistry of Mo and V oxides below monolayer has been studied in detail. Investigations of propane ODH on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - and  $\text{ZrO}_2$ -supported  $\text{VO}_x$  and  $\text{MoO}_x$  have shown that the highest specific activity (per V or Mo atom) is achieved at near-monolayer coverages of polyvanadate (7-8 V/nm<sup>2</sup>) or polymolybdate (4-5 Mo/nm<sup>2</sup>) species on these (5, 12-15, 22). It has also been observed that for a given equivalent submonolayer surface coverage of the support, the propane ODH activity for dispersed vanadia is higher than that for dispersed molybdena. There are investigations in which both oxides have been supported together at submonolayer coverages and these studies show that Mo has no structural effect over the V catalyst, but it does have some influence on the catalytic reactivity; the coexistence of dispersed  $\text{VO}_x$  and  $\text{MoO}_x$  species has proved to show a moderate promoting effect in the propane ODH reaction (23-25).

Iglesia et al. (26) described the effects of oxide coverage on the selectivity to propene in terms of the following reaction scheme:



The rate coefficients  $k_1$ ,  $k_2$  and  $k_3$  describe the rates of propane ODH, propane combustion, and propene combustion, respectively. The values of these coefficients can be obtained by analysis of reaction rates as a function of reactant space velocity. Studies of alumina-supported molybdena have shown that both  $k_2/k_1$  and  $k_3/k_1$  ratios decreased as the surface density of molybdena increased, suggesting that the presence of Mo-O-Al surface sites favours the adsorption of propene and the combustion of the resulting alcoxides (13). In contrast with molybdena, the values of  $k_2/k_1$  and  $k_3/k_1$  ratios on alumina-supported vanadia increased with increasing oxide surface coverage, apparently as a result of lower selectivity on three-dimensional vanadia clusters than on monomers and two-dimensional oligomers (14). Thus, while monolayer coverage of alumina by vanadia results in high specific propane ODH activity, it also leads to lower propene selectivities. Therefore, Iglesia et al. suggest that in order to obtain high activities and selectivities in propane ODH, the reducibility of the vanadia should be increased while minimizing the formation of  $\text{V}_2\text{O}_5$  crystallites, which lead to low propene selectivities (26). In their studies, they managed to improve the catalytic performance and to obtain higher propene selectivities by supporting dispersed vanadia on alumina containing a monolayer equivalent of molybdena. They ascribe the higher activity to the formation of V-O-Mo bonds between the dispersed vanadia and the molybdena layer (26).



The exact nature of the active phase in bulk Mo-V-O phases is not clear since most efforts concentrate on the bulk structures of these oxides; however, molecules interact with the outermost layer which is directly exposed to the reactants. The outermost layer is the termination of the bulk regular structure, and will not be like the bulk. In addition, the actual structure of the outermost layer must be reconstructed during reaction, rendering the actual active phase, in line with other systems (27, 28). It is possible that the nature of the species present at the surface of Mo-V catalysts in the submonolayer region and in the bulk phase be similar, in line with other studies that underline the close relationships between bulk and supported oxides.

It is therefore interesting to study supported Mo-V oxide systems with high loadings that exceed the monolayer coverage to reach a better understanding of the interaction which is produced between both oxides.

This chapter studies mixed Mo-V oxide catalysts that are supported on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (MoVA series), which were prepared by the aqueous impregnation method. The influence of the total loading and the different Mo:V atomic ratios on structure and catalytic activity is studied. The mixed catalysts are compared to the simple Mo and V oxide catalysts. Also, some reference bulk mixed oxides were prepared using the ceramic grinding method in order to make the structural characterization of the supported mixed oxides easier. Table 4.1. shows the catalysts which are studied in this chapter.

**Table 4.1.** MoVA series catalysts

Series	Group	Catalyst	Support	Mo and V loading	
				(Mo+V) <sup>a</sup>	Mo:V <sup>b</sup>
MoVA	Simple oxide catalysts	24MoA	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	1:0
		24VA	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	0:1
	Mixed Mo-V catalysts Total loading = variable Mo:V = constant = 1	24MoVA	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	1:1
		60MoVA	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	1:1
		24Mo <sub>9</sub> VA	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	9:1
		24Mo <sub>5</sub> VA	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	5:1
		24Mo <sub>2</sub> VA	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	2:1
		24MoV <sub>2</sub> A	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	1:2
		24MoV <sub>5</sub> A	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	1:5
		24MoV <sub>9</sub> A	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	1:9
	Bulk references	B-MoVAL-24	-		1:1
		B-MoVAL-48	-		1:1

<sup>a</sup> atoms/nm<sup>2</sup> alumina

<sup>b</sup> atomic ratio

---

## **4.2. Study of Mixed Mo-V Catalysts with Variable Total Loading and Constant Mo:V Atomic Ratio = 1**

---

To carry out this study, the following groups of catalysts were employed:

Simple oxide catalysts: 24MoA, 24VA.

Mixed Mo-V catalysts with variable total loading and Mo:V atomic ratio = constant = 1: 24MoVA, 60MoVA.

Bulk references: B-MoVAI-24, B-MoVAI-48.

### *4.2.1. Results*

#### **4.2.1.1. Structural Characterization of Catalysts**

##### **4.2.1.1.1. BET Specific Surface Area**

Table 4.2 shows the BET specific surface area of the catalysts studied in this section as well as the surface area of the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support employed in their preparation.

**Table 4.2.** BET specific surface areas of the  $\gamma$ - $Al_2O_3$  support and of catalysts 24MoA, 24VA, 24MoVA and 60MoVA.

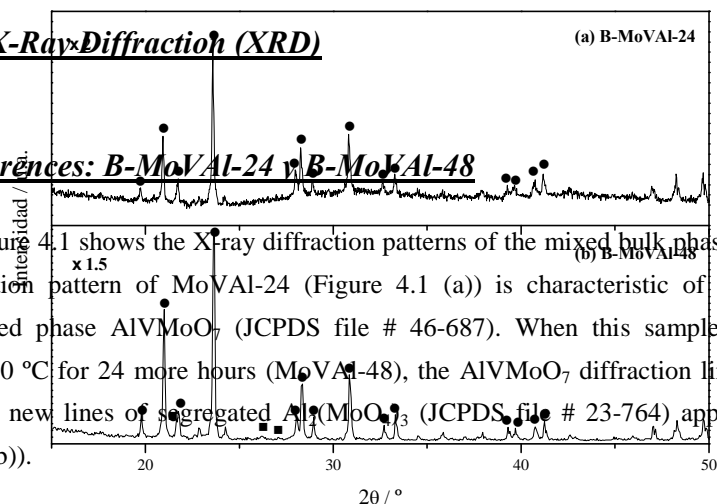
Series	Group	Catalyst	BET specific surface area ( $m^2/g$ )	Surface density (atoms/ $nm^2$ )
$\gamma$ - $Al_2O_3$ Support	-		164	0 + 0
MoVA	Simple Oxide Catalysts	24MoA	63	24
		24VA	85	24
	Mixed Mo-V Catalysts Total Loading = variable Mo:V = constant = 1	24MoVA	67	12 + 12
		60MoVA	37	30 + 30

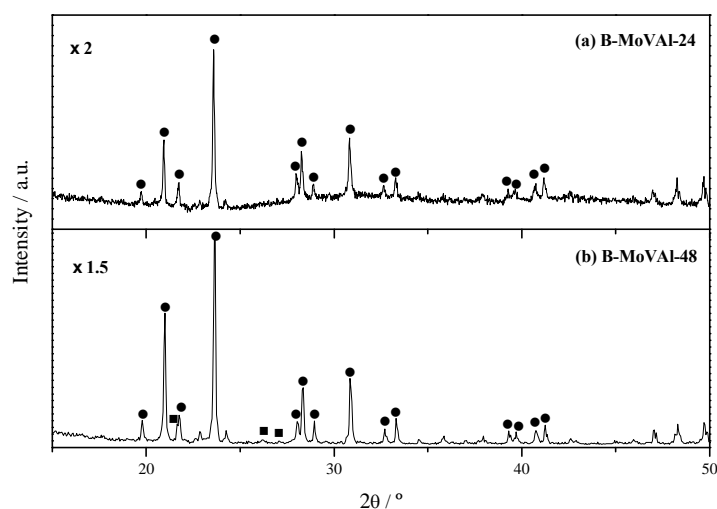
It can be observed that the surface areas decrease sharply when the oxides are added to the support, probably due to oxide sintering, since the loadings are high and above Mo and V monolayer coverage (5). Especially the catalysts that contain Mo show the smallest surface areas, probably due to the fact that supported molybdenum oxides have one more Mo-O-support bond and because Mo shows a higher reactivity to the alumina support (29).

#### 4.2.1.1.2 X-Ray Diffraction (XRD)

##### Bulk References: B-MoVAl-24 y B-MoVAl-48

Figure 4.1 shows the X-ray diffraction patterns of the mixed bulk phases. The diffraction pattern of MoVAl-24 (Figure 4.1 (a)) is characteristic of the ternary mixed phase  $\text{AlVMoO}_7$  (JCPDS file # 46-687). When this sample is heated at 550 °C for 24 more hours (MoVAl-48), the  $\text{AlVMoO}_7$  diffraction lines sharpen and new lines of segregated  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (JCPDS file # 23-764) appear (Figure 4.1(b)).

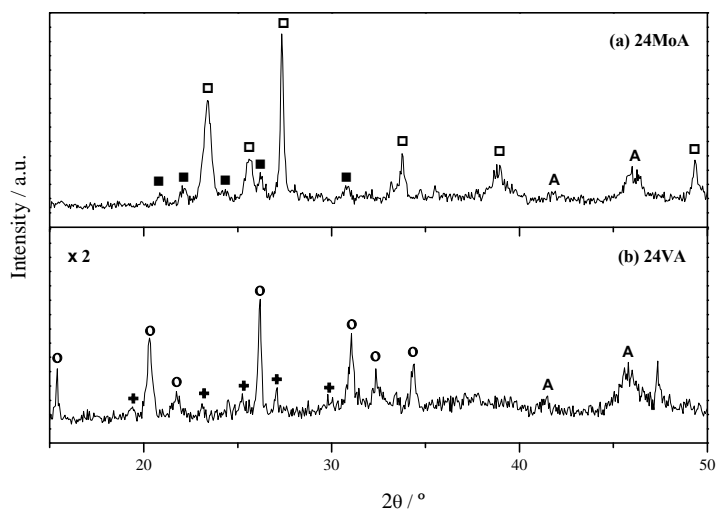




**Figure 4.1.** X-ray diffractograms of (a) B-MoVAI-24 y (b) B-MoVAI-48. Phase identification: (●)  $\text{AlVMoO}_7$ , JCPDS file # 46-687; (■)  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , JCPDS file # 23-764.

### **Simple Oxide Catalysts: 24MoA and 24VA**

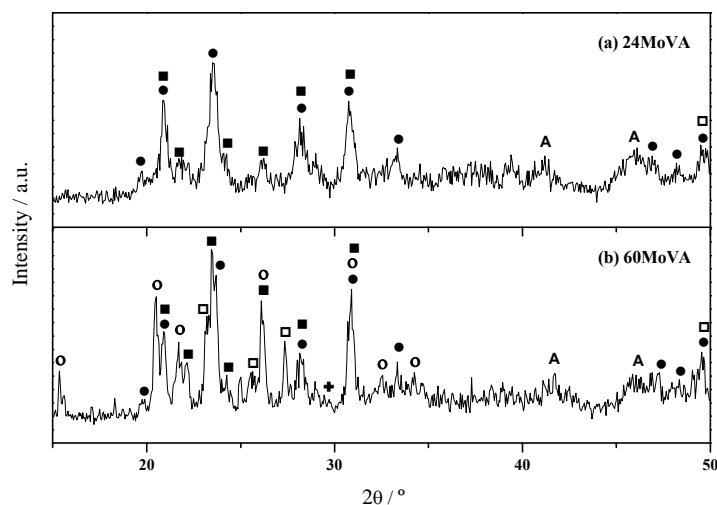
Figure 4.2 shows the X-ray diffractograms of the simple oxide catalysts. All the alumina supported catalysts exhibit the diffraction pattern of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Catalyst 24MoA (Figure 4.2(a)) exhibits the diffraction pattern of  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  (JCPDS file # 35-609) and a weak pattern of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (JCPDS file # 23-764). Catalyst 24VA (Figure 4.2(b)) presents the diffraction pattern of  $\text{V}_2\text{O}_5$  (JCPDS file # 77-2418) and trace amounts of  $\text{AlV}_3\text{O}_9$  (JCPDS file # 49-694).



**Figure 4.2.** X-ray diffractograms of the simple oxide catalysts: (a) 24MoA and (b) 24VA. Phase identification: (□)  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, JCPDS file # 35-609; (■) Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, JCPDS file # 23-764; (○) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, JCPDS file # 77-2418; (+) AlV<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, JCPDS file # 49-694; (A)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support.

### **Mixed Catalysts: 24MoVA, 60MoVA**

Figure 4.3 shows the X-ray diffractograms of the mixed Mo-V catalysts. The diffraction pattern of 24MoVA (Figure 4.3(a)) is dominated by that of AlVMoO<sub>7</sub> (JCPDS file # 46-687), plus a weak pattern of Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.



**Figure 4.3.** X-ray diffractograms of the mixed Mo-V catalysts: (a) 24MoVA and (b) 60MoVA. Phase identification: ( $\square$ )  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , JCPDS file # 35-609; ( $\blacksquare$ )  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , JCPDS file # 23-764; ( $\circ$ )  $\text{V}_2\text{O}_5$ , JCPDS file # 77-2418; ( $\bullet$ )  $\text{AlVMoO}_7$ , JCPDS file # 46-687; ( $+$ )  $\text{AlV}_3\text{O}_9$ , JCPDS file # 49-694; (A)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  support.

The diffraction pattern of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  increases with respect to that of  $\text{AlVMoO}_7$  with coverage in 60MoVA, although  $\text{AlVMoO}_7$  continues to be the main phase (Figure 4.3 (b)). Some traces of  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  also become apparent. The diffraction lines of the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  weaken with the Mo+V loading, which may be due to a dilution effect of the alumina and to the loss of crystallinity due to the migration of Al cations into the new phases formed by reaction between



the supported oxides and the alumina support. Table 4.3 lists the phases observed by the characterization technique.

**Table 4.3.** Crystalline phases detected by XRD in the bulk reference phases B-MoVAI-24, B-MoVAI-48, and in the catalysts 24MoA, 24VA, 24MoVA and 60MoVA.

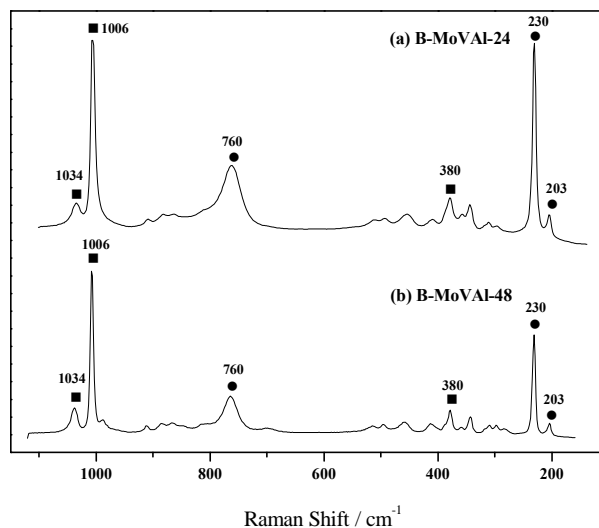
Catalyst	Phases detected by XRD
B-MoVAI-24	AlVMoO <sub>7</sub>
B-MoVAI-48	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
24MoA	MoO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (traces)
24VA	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (traces)
24MoVA	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
60MoVA	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> (weak)

#### **4.2.1.1.3. Raman Spectroscopy**

##### **Bulk References: B-MoVAI-24 and B-MoVAI-48**

Figure 4.4. shows the Raman spectra of the bulk reference samples, dehydrated at 120 °C under air flow. The Raman spectrum of B-MoVAI-24 exhibits two collections of Raman bands (Figure 4.4 (a)). The bands at 760, 230 y 203 cm<sup>-1</sup> have not been described until present and are not sensitive to hydration. Therefore they correspond to a crystalline phase which probably is a mixed Mo-V-Al phase and which from now on will be referred to as Phase-I. The bands at 1034, 1006 cm<sup>-1</sup> and the weak band at 380cm<sup>-1</sup> are not sensitive to hydration; their position and relative intensities correspond to Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (30, 31, 32). The intensity of the Raman bands corresponding to Phase-I decrease with respect to those of Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> for B-MoVAI-48 (Figure 4.4(b)). It is difficult to confirm or

rule out the presence of surface V or Mo oxide species, characterized by the Raman modes of V=O ( $1030\text{cm}^{-1}$ ) and Mo=O ( $1000\text{cm}^{-1}$ ) since these could be overshadowed by the very intense Raman bands of  $Al_2(MoO_4)_3$  at  $1034$  and  $1006\text{cm}^{-1}$ .

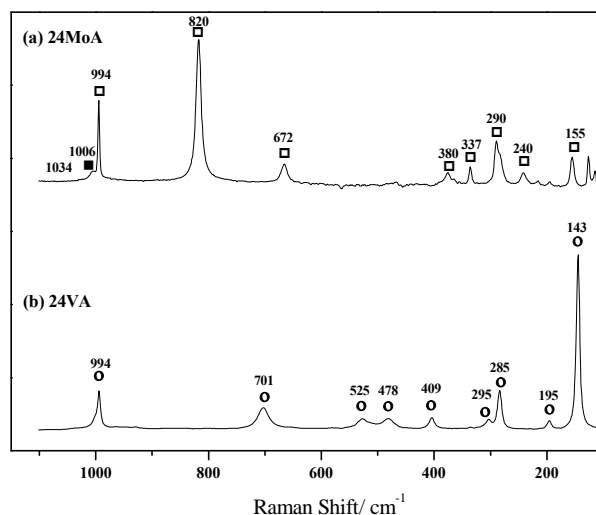


**Figure 4.4.** Raman spectra of the bulk referent samples: (a) B-MoVAI-24 and (b) B-MoVAI-48. Phase identification: (●) Phase-I; (■)  $Al_2(MoO_4)_3$ .

### **Simple Oxide Catalysts: 24MoA y 24VA**

Figure 4.5. shows the Raman spectra of the simple oxide catalysts, dehydrated at  $120^\circ\text{C}$  under air flow. The catalyst 24MoA exhibits Raman bands that are characteristic of  $\alpha$ - $MoO_3$  crystals ( $995$ ,  $820$ ,  $672$ ,  $383$ ,  $337$ ,  $290$ ,  $250$ ,  $155\text{cm}^{-1}$ ) (Figure 4.5 (a)) and also very weak bands at  $1002$  and  $370\text{cm}^{-1}$  which are

the most intense Raman bands of the phase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . 24VA shows the bands of  $\text{V}_2\text{O}_5$  (994, 701, 525, 478, 409, 295, 285, 195 and  $143\text{cm}^{-1}$ ).

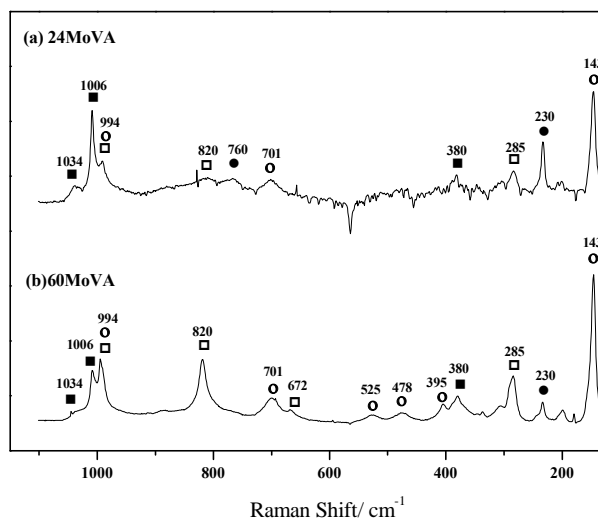


**Figure 4.5.** Raman spectra of the simple oxide catalysts: (a) 24MoA and (b) 24VA. Phase identification: ( $\square$ )  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , ( $\blacksquare$ )  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , ( $\circ$ )  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

### **Mixed Catalysts: 24MoVA, 60MoVA**

Figure 4.6. shows the Raman spectra of the mixed oxide catalysts, 24MoVA and 60MoVA (Figures 4.6(a) and 4.6(b)), dehydrated at  $120^\circ\text{C}$  under air flow. These mixed oxide catalysts exhibit Raman bands of  $\text{MoO}_3$  (995, 820, 672 and  $290\text{cm}^{-1}$ ) and  $\text{V}_2\text{O}_5$  (994, 701, 525, 478, 409, 295, 285, 195 and  $143\text{cm}^{-1}$ ), but these are weaker. In addition, weak Raman bands at 1034,  $1006\text{cm}^{-1}$  and  $380\text{cm}^{-1}$  underline the presence of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (33-36); and the stronger new

Raman bands corresponding to Phase-I observed in the bulk reference samples (B-MoVAI-24 and B-MoVAI-48) (26) are also present. These new bands are more intense in 24MoVA than in 60MoVA. Table 4.4 lists the phases detected by this characterization technique.



**Figure 4.6.** Raman spectra of the mixed Mo-V catalysts: (a) 24MoVA and (b) 60MoVA. Phase identification: ( $\square$ )  $\alpha$ - $MoO_3$ , ( $\blacksquare$ )  $Al_2(MoO_4)_3$ , ( $\circ$ )  $V_2O_5$ , ( $\bullet$ )  $AlVMoO_7$ .

**Table 4.4.** Phases detected by Raman spectroscopy of the bulk reference samples, B-MoVAl-24 and B-MoVAl-48, and of the catalysts 24MoA, 24VA, 24MoVA and 60MoVA.

Catalyst	Phases detected by Raman spectroscopy
B-MoVAl-24	Phase-I, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
B-MoVAl-48	Phase-I $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
24MoA	$\text{MoO}_3$ , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
24VA	$\text{V}_2\text{O}_5$
24MoVA	Phase-I, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ (traces)
60MoVA	Phase-I, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{MoO}_3$ (weak)

#### **4.2.1.1.4. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)**

Table 4.5 illustrates the XPS characterization data. The binding energies (BE) of the principal lines are summarized for Al 2p, Mo 3d<sub>5/2</sub> and V 2p<sub>1/2</sub>. The V 2p core level is centred at 517.2 eV, typical of V<sup>5+</sup> species surrounded by oxygen species (37). The Mo 3d<sub>5/2</sub> peak is centred at 232.6 eV, characteristic of Mo<sup>6+</sup> ions in oxygen environment (37). The coexistence of Mo and V at the surface does not have a clear effect on their BE values; therefore, Mo and V exhibit the highest oxidation state in all the catalysts; which is consistent with the phases detected in the bulk MoVAl oxide phases ( $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ).

Table 4.5 also presents the atomic M/Al (M=Mo+V) ratios determined by XPS. The first three catalysts in this table possess the same oxide loading (24 atoms/nm<sup>2</sup>), however the M/Al atomic ratio doubles the M/Al atomic ratio of the catalyst without Mo. So, the atomic M/Al ratio determined by XPS at 24 atoms/nm<sup>2</sup> decreases considerably when molybdenum is present. At higher Mo+V loadings, 60MoVA, the atomic ratio is 0.26, similar to that of 24MoVA, which confirms that these loadings are above monolayer. It is interesting to note that

aluminium visibility to XPS is significantly higher than that expected for alumina-supported oxides above monolayer. This evidences a migration of the Al ions to the supported phase, especially in the catalysts that possess Mo. Bulk MoVAI oxide exhibits a (Mo+V)/Al atomic ratio of 2.65, which is above the stoichiometry of the system.

**Table 4.5.** Binding energies (eV) of Al2p, Mo3d<sub>5/2</sub>, V2p<sub>3/2</sub> and surface atomic ratios of the bulk reference sample, B-MoVAI-24, and the catalysts 24MoA, 24VA, 24MoVA and 60MoVA.

Catalyst	Al2p	Mo3d <sub>5/2</sub>	V2p <sub>3/2</sub>	Mo/Al	V/Al	(Mo+V)/Al	Mo/V
24MoA	74.6	232.6	-	0.21	-	0.21	-
24VA	74.5	-	517.2	-	0.44	0.44	0
24MoVA	74.4	232.6	517.3	0.16	0.12	0.29	1.34
60MoVA	74.4	232.7	517.0	0.10	0.16	0.26	0.63
B-MoVAI-24	74.7	233.1	517.6	1.25	1.40	2.65	0.89

On the other hand, in the bulk reference sample B-MoVAI-24, the XPS data show that the surface composition near the surface is not like the bulk composition for all the catalyst. Aluminium visibility to XPS is lower than the bulk ratio for the bulk reference sample (B-MoVAI-24), which would suggest a surface enrichment in Mo and V for the bulk samples.

#### **4.2.1.1.5 Methanol Thermo-Programmed Surface Reaction (TPSR)**

Table 4.6 summarizes the methanol TPSR data on alumina-supported catalysts. This table shows the area and T<sub>max</sub> values of the profiles of formaldehyde (HCHO), dimethylether (DME) and CO<sub>2</sub> produced. T<sub>max</sub> is defined

as the temperature in °C at which the TPSR product profiles reach their maximum. The temperature at which HCHO formation begins ( $T_{\text{onset}}$ ) is also indicated, since this is the principal reaction product. The  $T_{\text{onset}}$  was obtained considering that it is the temperature in °C at which the Ar-normalized  $[m/z]$  mass signal of HCHO reaches the value  $5 \cdot 10^{-4}$  a.u.

The activity of all the catalysts is essentially redox (HCHO) since negligible amounts of DME are formed.  $\text{CO}_2$  forms at much higher temperature. Vanadia on alumina produces more formaldehyde than molybdena on alumina, which is in line with the higher redox properties of surface vanadia; also the  $T_{\text{onset}}$  is lower for 24VA. The formaldehyde production is highest when both Mo and V are present (24MoVA); in addition, 24MoVA exhibits the lowest  $T_{\text{onset}}$  for formaldehyde. Thus, 24MoVA shows a higher redox reactivity than the simple oxide catalysts (24MoA and 24VA). The last two catalysts show the influence of total oxide loading, Mo+V, and it is observed that HCHO production decreases with loading and its  $T_{\text{onset}}$  rises 17 °C.

**Table 4.6.** Methanol TPSR data for the alumina supported catalysts: 24MoA, 24VA, 24MoV and 60MoVA

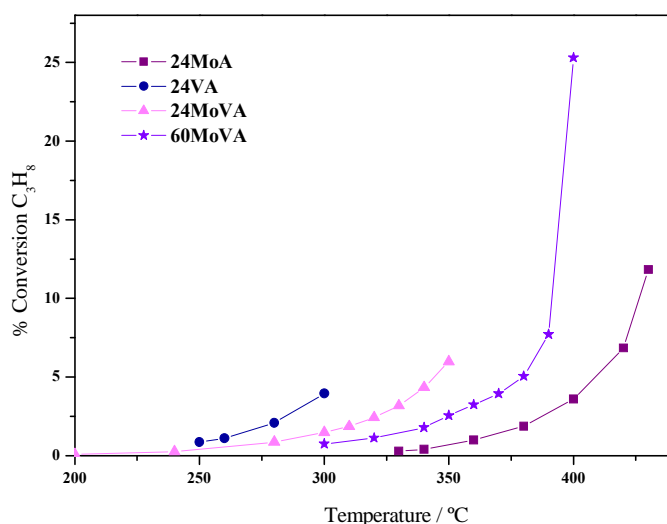
TPSR Programme <sup>a</sup>	Catalyst	HCHO			DME			CO <sub>2</sub>	
		Area <sup>b</sup> /a.u.	T <sub>onset</sub> <sup>c</sup> /°C	T <sup>d</sup> <sub>max</sub> /°C	Area <sup>b</sup> /a.u.	T <sup>d</sup> <sub>max</sub> /°C	Total area <sup>b</sup> /u.a.	T <sup>d</sup> <sub>max</sub> /°C	
Reaction Conditions #1	24MoA	0.36	153	205	0.004	205	0.05	213, 335, 430	
	24VA	1.05	149	215	0.013	215	0.15	260, 305, 400	
	24MoVA	1.41	125	200	0.031	190	0.14	310, 415	
Reaction Conditions #2	24MoVA	0.46	134	205	0.011	190	0.04	320	
	60MoVA	0.27	147	210	0.003	190	0.06	330	

- a) Reaction conditions # 1 and #2 have been described in the Experimental section (Chapter 3).  
b) Area under the [m/z] mass signal profiles.  
c) T<sub>onset</sub>, temperature at which the Ar-normalized [m/z] signals of HCHO reach the value:  $5 \cdot 10^{-4}$  a.u., in degrees Centigrade.  
d) T<sub>max</sub>, temperature at which the profiles reach their maximum, in degrees Centigrade.



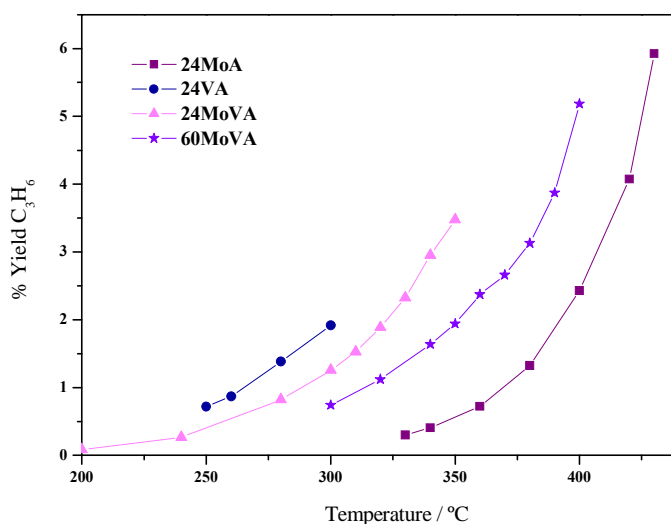
#### 4.2.1.2. Catalytic Activity Measurements for Propane ODH

Propane ODH activity measurements were taken using a gas feed with a molar proportion of  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{He} = 1/1/8$ . Figure 4.7 shows the propane conversion as a function of the reaction temperature for the alumina-supported catalysts 24MoA, 24VA, 24MoVA and 60MoVA. It is observed that in all cases, the conversion increases with temperature. The vanadia catalyst, 24VA is approximately an order of magnitude more active than the molybdena catalyst, 24MoA, in line with results obtained previously in studies which compared the activity of these oxides for propane ODH. The mixed oxide catalysts, 24MoVA and 60MoVA show an intermediate activity with conversion values between those of 24MoA and 24VA. Of these mixed catalysts, the higher loading catalyst, 60MoVA is less active than 24MoVA.



**Figure 4.7.** Propane conversion as a function of reaction temperature for the catalysts 24MoA, 24VA, 24MoVA and 60MoVA.

The yields to propene follow a similar trend to that of propane conversion, as seen in Figure 4.8. The decrease in reactivity of 60MoVA with respect to that of 24MoVA is consistent with the decrease in activity which is observed in the methanol TPSR profiles; this reflects a loss in the dispersion of the supported phase.

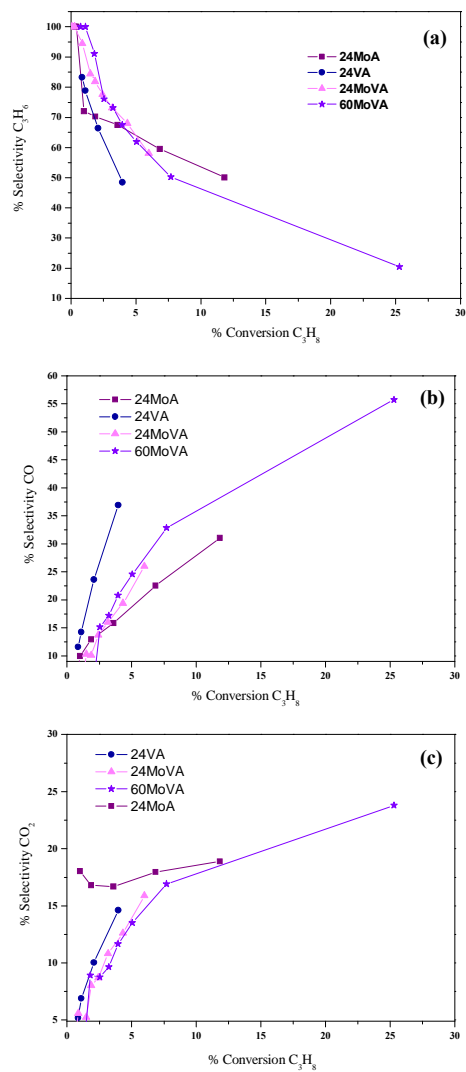


**Figure 4.8.** Propene yield as a function of the reaction temperature for the catalysts 24MoA, 24VA, 24MoVA and 60MoVA.

Figure 4.9 shows the selectivity-propane conversion profiles for the products propene, CO and CO<sub>2</sub>. Basically the propene selectivity decreases with increasing conversion, while CO exhibits a complementary profile. These trends emphasize the fact that propene is a primary product and CO a secondary product in this reaction. The selectivity trends for CO<sub>2</sub> change noticeably between 24MoA and the catalysts that contain V (24VA, 24MoVA and 60MoVA). CO<sub>2</sub> seems to be

a primary product with catalyst 24MoA, yet, its selectivity tends to zero in the catalysts that contain V (24VA, 24MoVA and 60MoVA).

It is observed that the simple oxide catalysts, 24MoA and 24VA, show lower propene selectivities (Figure 4.9 (a)) than the mixed Mo-V catalysts and it seems that the coexistence of Mo and V in the mixed catalysts improves the selectivity towards propene. The catalyst 60MoVA shows a higher selectivity to propene at low conversions but at higher conversions its selectivity converges with that of 24MoVA. The catalyst 24MoVA is interesting since it shows higher propene selectivity than 24MoA and 24VA. Catalyst 60MoVA shows selectivity trends similar to those of 60MoVA, however it is less active. This indicates that both mixed Mo-V oxide catalysts possess the same kind of active centre, however the exposure of these active sites is lower when the total Mo+V oxide loading of the supported phases increases. In the case of the simple oxide catalysts, the lower selectivity of 24VA is due to the formation of CO; while the lower selectivity in 24MoA is due to the formation of CO<sub>2</sub>.



**Figure 4.9.** Selectivity-conversion profiles for (a) propene, (b) CO and (c)  $\text{CO}_2$  for the alumina-supported catalysts 24MoA, 24VA, 24MoVA and 60MoVA.

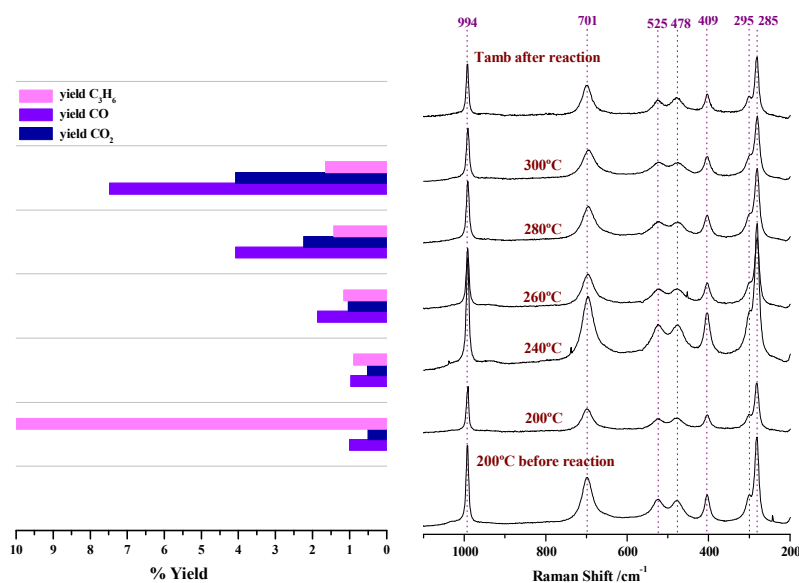
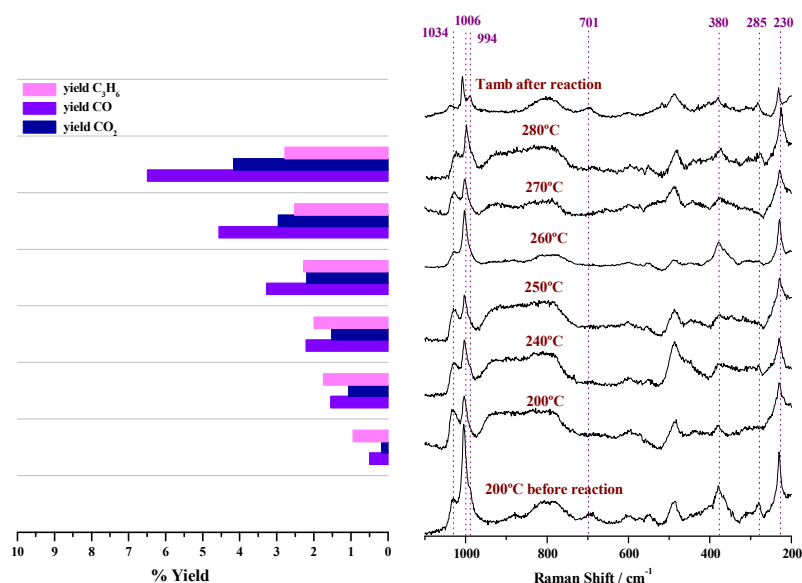


Figure 4.10 shows that 24VA exhibits the Raman bands corresponding to a  $\text{V}_2\text{O}_5$  phase and these bands do not change during the propane ODH reaction, i.e. no structural changes are observed. This is not the case with the Raman-GC Operando study of the mixed 24MoVA catalyst. Figure 4.11 shows that before reaction, in dehydrated conditions, 24MoVA shows the Raman bands that correspond to the mixed phases:  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $1034$ ,  $1006$  y  $380\text{ cm}^{-1}$ ) and Phase-I ( $760$ ,  $230\text{ cm}^{-1}$ ) and also weak bands characteristic of  $\text{V}_2\text{O}_5$  crystallites ( $994$ ,  $701$ ,  $285\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figure 4.11.** Raman-GC Operando study of catalyst 24MoVA.

The Raman spectra show that as soon as the system affords some conversion of, the relative intensities of the Raman bands at  $1030$  and  $950\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  grow with respect to the band at  $1006\text{ cm}^{-1}$ , and at the same time, the bands at

994, 701 and  $285\text{ cm}^{-1}$  that correspond to  $\text{V}_2\text{O}_5$  crystallites disappear. These bands remain in this way during the propane ODH reaction. The band at  $1030\text{ cm}^{-1}$  and the wide band at  $900\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  correspond respectively to the terminal  $\text{V}=\text{O}$  bond of isolated, monomeric surface V oxides and to  $\text{V-O-V}$ /  $\text{V-O-Al}$  bonds of the polymeric surface V oxide. Therefore, it seems that during the ODH reaction, the crystalline oxide,  $\text{V}_2\text{O}_5$  is re-dispersed to give surface v oxide species ( $\text{VO}_x$ ). The band intensity relation of the mixed oxide species  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  and Phase-I does not vary during reaction. After reaction, the bands corresponding to the surface V oxide species,  $\text{VO}_x$  disappear and the characteristic  $\text{V}_2\text{O}_5$  Raman bands reappear.

## 4.2.2 Discussion

The analysis of the obtained results allows the study of the influence that the nature of the supported oxides and the total loading have on the structure and catalytic activity, allowing in this way a better understanding of the structure-activity relationship.

### **4.2.2.1 Phase Identification**

The phases that are present in these catalysts can be identified in detail by combination of the results obtained from the characterization techniques employed, i.e. Raman spectroscopy and X-ray diffraction. The crystalline phases that are present in the high loading catalysts can be identified by XRD and these findings can be corroborated by the Raman spectra. Table 4.7 lists the phases observed by XRD and Raman spectroscopy for the bulk reference samples and catalysts studied here.

**Table 4.7.** Comparison of the phases detected by XRD and Raman, for the bulk reference samples, B-MoVAI-24 and B-MoVAI-48, and for the catalysts 24MoA, 24VA, 24MoVA y 60MoVA.

Catalyst	Phases detected by XRD	Phases detected by Raman
B-MoVAI-24	AlVMoO <sub>7</sub> (not observed)	Phase-I Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
B-MoVAI-48	AlVMoO <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Phase-I Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
24MoA	MoO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
24VA	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24MoVA	AlVMoO <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (not observed) (not observed)	Fase-I Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (traces) MoO <sub>3</sub> (traces)
60MoVA	AlVMoO <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> weak	Phase-I Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> weak

The relative intensity of the X-ray diffraction lines allow a more direct estimation of the presence of the different phases than the Raman bands, since these band depend on the Raman section of each phase, however Raman characterization complements the XRD characterization for it is sensitive to crystalline particles smaller than 4 nm and also to amorphous phases. In this way, it is possible to detect domains of Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in the bulk reference sample, B-MoVAI-24 (Figure 4.4 (a)) and traces of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MoO<sub>3</sub> in 24MoVA (Figure 4.6 (a)), all of which are too small to generate a diffraction pattern (Figures 4.1 (a) and 4.3 (a)).

In the mixed catalysts, 24MoVA and 60MoVA, interactions between the surface oxide species are observed. The XRD results indicate the presence of the mixed phases AlVMoO<sub>7</sub> and Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. The Raman spectra of these catalysts



show the bands corresponding to  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  and the bands at 760, 230 and  $203\text{cm}^{-1}$  associated to Phase-I. When the loading increases, from 24MoVA to 60MoVA, the formation of segregated  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{MoO}_3$  phases is also observed.

Taking into consideration that the main XRD phase is  $\text{AlVMoO}_7$  (Figure 4.4 (a)), and that the only unknown Raman phase of the bulk reference samples (Phase-I) presents bands at 760, 230 and  $203\text{cm}^{-1}$  (Figure 4.1(a)), it can be deduced that these three bands belong to the mixed phase  $\text{AlVMoO}_7$ . The intense Raman bands of the  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  phase, not detected by XRD, indicate that a) the dominions of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  are below ca. 4nm and thus, do not generate a diffraction pattern; and that b) the Raman section of  $\text{AlVMoO}_7$  is much lower than that of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Further confirmation of this assignment is found on the Raman spectra of the bulk reference sample B-MoVAI-48 (Figure 4.4(b)) where the Raman bands of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  increase with respect to those of  $\text{AlVMoO}_7$ , in line with XRD results. ***Therefore, the Raman bands of phase  $\text{AlVMoO}_7$  are reported for the first time, to the best of our knowledge*** (38).

The chemistry of the Mo-V-Al oxide system is rich and rather complex: the works of Kurzawa and Dabrowska show that it is a very dynamic system (30, 39, 40). In the three-component system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{MoO}_3$ , each of the components are reactive towards each other in the solid state; the phases can enter into reaction depending on the molar proportion of the mixture and this causes the appearance of various solid phases, such as  $\text{AlVMoO}_7$ ,  $\text{V}_9\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ ,  $\text{V}_{2-2x}\text{Mo}_x\text{O}_{5-2x}$ ,  $\text{AlVO}_4$  and  $\text{V}_{2-2x}\text{Mo}_x\text{O}_{5-2x}$ . Among these, the  $\text{AlVMoO}_7$  phase dominates in a wide range of temperatures and compositions (39, 40). Under the synthesis conditions of the present work (calcination temperature  $550^\circ\text{C}$  for 5 hours),  $\text{AlVMoO}_7$ ,  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{V}_9\text{Mo}_6\text{O}_{40}$  dominate for the composition of V:Mo:Al = 1:1:1. In the case of the present work, the presence of  $\text{AlVMoO}_7$  and  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  is

observed, but no evidence of  $V_9Mo_6O_{40}$  by XRD or Raman is given. V and Mo are not at their maximum oxidation state in  $V_9Mo_6O_{40}$ , and XRD and XPS results show that V and Mo are essentially present in their maximum oxidation states,  $Mo^{6+}$  and  $V^{5+}$ . Therefore this phase is not present in the present study. It should be noted that upon treatment at 600-700 °C, the system exhibits only  $AlVMoO_7$  and  $Al_2(MoO_4)_3$ . These trends are consistent with those observed in the bulk Mo-V-Al-O phase (30, 39, 40).

#### **4.2.2.2 Influence of the Nature of the Supported Oxide on the Structure and Catalytic Activity**

The XRD and Raman results indicate that the phases which are formed in the catalysts depend on the nature of the supported oxides; in this way, in the simple oxide catalysts, only the three-dimensional aggregates of the corresponding supported oxides are formed:  $MoO_3$  in 24MoA and  $V_2O_5$  in 24VA. There also appear traces of the combination of these oxides with the alumina support:  $Al_2(MoO_4)_3$  in 24MoA and  $AlV_3O_9$  in 24VA. In the mixed Mo-V oxide catalysts, mixed Mo-V-O phases are also formed:  $AlVMoO_7$  and  $Al_2(MoO_4)_3$ . Table 4.8 lists the different phases detected in the catalysts with the different characterization techniques employed.

**Table 4.8.** Summary of the phases detected in the bulk referente simples, B-MoVAI-24 and B-MoVAI-48, and in the catalysts 24MoA, 24VA, 24MoVA and 60MoVA.

Catalyst	Detected Phases
B-MoVAI-24	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (traces)
B-MoVAI-48	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
24MoA	MoO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (traces)
24VA	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (traces)
24MoVA	AlVMoO <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (traces), MoO <sub>3</sub> (traces)
60MoVA	AlVMoO <sub>7</sub> Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> (traces)

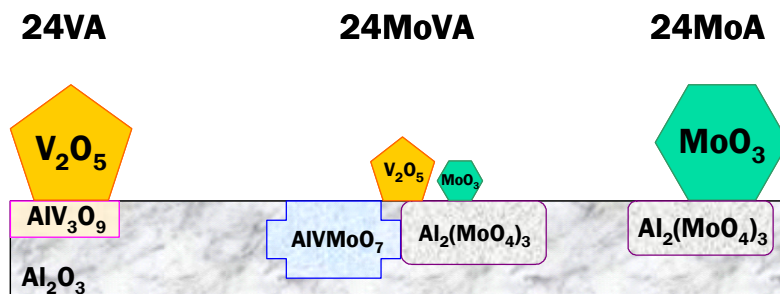
For the supported catalysts, the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data suggest the formation of V aggregates when the oxide loading is above the monolayer, which is structurally confirmed by XRD and Raman spectroscopy. 24VA exhibits a high V/Al atomic ratio determined by XPS (0.44) and its structure is dominated by crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. With the same atomic loading, 24MoA exhibits a much lower Mo/Al atomic ratio determined by XPS (0.21). The XPS data underline a remarkable increase of Al visibility in the molybdena-alumina system. These values would not fit in the scope of a system with more than two monolayers on alumina, particularly if it is considered that the actual coverage of Mo on alumina at 24 atoms/nm<sup>2</sup> is higher than that for vanadia on alumina, since monolayer coverage is lower for molybdena (ca. 5 vs. ca. 8 atoms/nm<sup>2</sup>) (5).

Structurally, both systems present the oxide support, the supported oxide and a mixed phase. However literature data show that the interaction between alumina and Mo is very intense (31, 32); the formation of Mo-Al-O phases is easier than the formation of V-Al-O phases which require more energetic conditions (28). Molybdenum interacts readily with alumina at high temperatures and also at lower temperatures in the presence of humidity (30). These interactions lead to a rather easy formation of Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in alumina-supported molybdena (31). Similar trends are observed for group VI elements on other supports, like tungsten oxide on alumina (WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (41) or zirconia-supported molybdena (42). Works by J. F. Lambert et al. prove that a strong metal-support interaction takes place in the deposition stage by surface dissolution followed by reaction in the liquid phase when using anionic precursors such as molybdate (35). These works have shown the formation of an Anderson type heteropolyanion: (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] when contacting  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with an aqueous solution of heptamolybdate due to a partial dissolution of the alumina support and the subsequent complexation between dissolved Al<sup>3+</sup> and Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>. This may be related to the formation of Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

*Thus, it seems that molybdenum sites strongly promote the mobility and the solid-state reactivity of the Al sites from the alumina support at high coverages, which accounts for the decrease of the Mo/Al atomic ratio determined by XPS.*

The scenario becomes particularly interesting if V and Mo are present along with alumina at high loadings. The M/Al ratios for M = Mo and V are remarkably low for 24MoVA and 60MoVA (Table 4.5). These values would not fit under the scope of several monolayers on alumina. On alumina-supported catalysts, most aluminium sites remain inside the support phase. Thus, for

alumina-supported Mo-V oxide catalysts, the exposure of Al sites to Mo and V is much lower than in the bulk V-Mo-Al system. However, near the interphase, Mo triggers the mobility of Al ions, and both mixed oxide catalysts (24MoVA and 60MoVA) exhibit similar structures, where the phases  $\text{AlVMoO}_7$  and  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  coexist. XPS data underline a migration of Al sites to the Mo/V phases. XRD and Raman spectroscopy provide the structural phenomenon that accounts for the XPS data, since they show the appearance of mixed phases that include aluminium sites and the Mo and V cations are present in their highest oxidation state. In 24MoVA, the system is dominated by the  $\text{AlVMoO}_7$  phase, which explains the high Al visibility observed by the XPS analyses. Figure 4.12 shows a scheme that summarizes the structural information obtained from the characterization techniques.



**Figure 4.12.** Phases that are formed on the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  support as a function of the nature of the supported oxides.

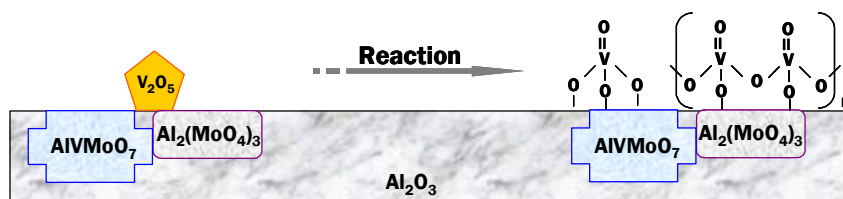
Methanol TPSR data show that all the catalysts possess essentially redox activity, with HCHO as the main primary product (Table 4.6). 24VA produces more HCHO than 24MoA, in line with its higher redox properties. In addition,  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  phase is present in 24MoA, which may account for its much lower reactivity. When half of the V atoms are replaced with Mo (24MoVA), production

of HCHO is highest. The higher activity is evidently not only justified by the higher production of HCHO but also by the significantly lower temperature at which HCHO formation begins, being 125 °C for 24MoVA, 149 °C for 24VA and 153 °C for 24MoA. Vanadium exposure (XPS) is lower in 24MoVA than in 24VA; therefore, ***the high activity of 24MoVA must be related to the presence of the  $\text{AlVMoO}_7$  (24),*** which has been confirmed by other investigations (26). It is not possible to assess the exact nature of the species exposed to the reactants, and it is not possible to exclude the coexistence of surface Mo and V oxide species, their interaction at the surface may account for the higher redox activity, in line with some results on supported V and Mo oxides on alumina for propane ODH, where Mo would promote the adsorption of reactants thus leading to higher conversion values (43). 24MoVA also exhibits some increase in DME and  $\text{CO}_2$  formation, this underlines that some acidic sites become exposed. This is probably due to the alumina sites (44), and would be consistent with the high Al exposure determined by XPS.

The propane ODH activity results indicate that the simple oxide catalysts show the extreme activities, being 24VA the most active catalyst and 24MoA the least active, while the mixed Mo-V oxide catalysts, which show the mixed phases in their structure show an intermediate activity. The propene selectivity-conversion profiles show that the simple oxide catalysts, 24MoA and 24VA present the lowest selectivities, whereas the mixed catalysts, 24MoVA and 60MoVA present the highest propene selectivities. This suggests that ***the presence of the mixed phases ( $\text{AlVMoO}_7$  and  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) promote the selectivity to propene.*** Previous studies with ethane ODH using molybdena catalysts have shown that the  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  phase favours the selectivity to alkenes (45), therefore the higher selectivities to propene in the mixed catalysts can be associated to the fact that not all the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sites are exposed as such, but belong to Mo and/or V

phases, and consequently this reduces the degrading to CO and CO<sub>2</sub> (CO<sub>x</sub>) (Figure 4.9).

The Raman-GC Operando experiments with catalysts 24VA and 24MoVA can provide a better idea of the species that take part during the propane ODH reaction. The experiment carried out with 24MoVA indicates that during the reaction, the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phases get redispersed forming surface vanadium oxide species, since the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Raman bands disappear and new Raman bands corresponding to surface VO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (monomeric and polymeric) species appear instead. This behaviour emphasizes the mobility of the surface V oxide species during reaction and the necessity to carry out in-situ studies. The Raman bands that correspond to the mixed phases AlVMoO<sub>7</sub> and Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> remain unaltered. Therefore, during reaction, the phases that are present in the 24MoVA catalyst are dispersed VO<sub>x</sub> species and the mixed phases AlVMoO<sub>7</sub> and Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Figure 4.13 represents the structural changes that take place during the propane ODH reaction in 24MoVA.



**Figure 4.13.** Structural changes observed by Raman spectra in the Raman.GC Operando experiment with catalyst 24MoVA.

The fact that the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Raman bands do not change during reaction in the case of the Raman-GC Operando experiment carried out with the catalyst 24VA indicates that in this case no redispersion of the vanadium oxide occurs during

reaction, or in any case, if it does occur, it happens to a much lower extent so that the surface  $\text{VO}_x$  Raman bands are overshadowed by the intense  $\text{V}_2\text{O}_5$  Raman bands, since the  $\text{V}_2\text{O}_5$  Raman bands are ca. 20 times stronger than the Raman bands of surface  $\text{VO}_x$  species. Previous studies with ethane ODH have shown that the crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$  phases are less active for ethane activation than the surface vanadia species on the alumina support, however they convert ethylene to unselective  $\text{CO}_x$  (28). This would also explain the fact that 24VA is more active to total oxidation than 24MoVA, since it possesses more  $\text{V}_2\text{O}_5$  phase. The specific surface area of 24MoVA (Table 4.2) is lower than that of 24VA, nevertheless, the Mo atom is bigger than the V atom, therefore it is strange that  $\text{V}_2\text{O}_5$  may have space to redisperse in the 24MoVA catalyst, and yet it does not redisperse in the 24VA catalyst to form surface oxide species,  $\text{VO}_x$ . This can only be explained if it is considered that in 24MoVA the presence of the mixed phases,  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , on the support help the dispersion of the V oxide species to occur.

Therefore, the results obtained from the Raman-GC Operando experiments indicate that the higher selectivity obtained by 24MoVA is due not only to the presence of the mixed phases, but also to the redispersion of the  $\text{V}_2\text{O}_5$  crystals to  $\text{VO}_x$  surface species.

#### **4.2.2.3 Influence of the Total Loading of the Supported Oxides on the Structure and Catalytic Activity of the Mixed Mo-V Oxide Catalysts**

The XRD and Raman characterization results indicate that the mixed catalysts, 24MoVA and 60MoVA possess the mixed phases,  $\text{AlVMoO}_7$  and  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , as well as small amount of segregated  $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  phases. It would be interesting to have a better idea of the relative amounts of these phases



in the different mixed catalysts, and to be able to relate this information with the activity results in order to reach a better understanding of the influence that each phase has on the catalytic performance. To reach this aim, Raman calibrations were made, in which the representative Raman band intensities of each phase were normalized with respect to the typical Raman bands of  $\text{MoO}_3$  crystals (at  $820\text{ cm}^{-1}$ ), of  $\text{V}_2\text{O}_5$  (at  $700\text{ cm}^{-1}$ ) and with respect to the sum of the intensity of these bands. These normalized intensities are named  $I(\text{phase})/I\text{MoO}_3$ ,  $I(\text{phase})/I\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $I(\text{phase})/I\text{MoO}_3+\text{V}_2\text{O}_5$ , respectively. The values obtained are shown in Table 4.9. This data treatment allows an estimation of the relative population of each phase present in each catalyst, though it does not provide the absolute quantity of each phase, yeti it does allow the assessment of trends.

**Table 4.9.** Values of the normalized band intensities which are representative of each phase ( $\text{MoO}_3$  ( $820\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $701\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{AlVMoO}_7$  ( $230\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $1006\text{ cm}^{-1}$ )) in the mixed catalysts, 24MoVA and 60MoVA.

	Phase	24MoVA	60MoVA
$I(\text{phase})/I\text{MoO}_3$	$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	0.9	0.2
	$\text{AlVMoO}_7$	2.7	0.3
	$\text{MoO}_3$	1	1
	$\text{V}_2\text{O}_5$	0.85	0.34
$I(\text{phase})/I\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	1.02	0.61
	$\text{AlVMoO}_7$	3.14	1
	$\text{MoO}_3$	1.18	2.97
	$\text{V}_2\text{O}_5$	1	1
$I(\text{phase})/(I\text{MoO}_3+I\text{V}_2\text{O}_5)$	$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	0.47	0.15
	$\text{AlVMoO}_7$	1.44	0.25
	$\text{MoO}_3$	0.54	0.75
	$\text{V}_2\text{O}_5$	0.46	0.25
$I\text{AlVMoO}_7/I\text{Al}_2(\text{MoO}_3)_4$	$\text{AlVMoO}_7$	3.09	1.64

Table 4.9 shows that the  $I/IMoO_3$  relation for the phases  $V_2O_5$ ,  $AlVMoO_7$  and  $Al_2(MoO_4)_3$  follows the same trend: in all the cases a sharp decrease of this value is observed when the total oxide loading increases, from 24MoVA to 60MoVA. This must be due to the segregated  $MoO_3$  formation when the loading increases. This does not happen in the case of  $I/IV_2O_5$  where the value of this relation decrease in the case of the mixed phases,  $AlVMoO_7$  y  $Al_2(MoO_4)_3$ , but increases for  $MoO_3$ . The decrease of these values when total loading increases is due to  $V_2O_5$  segregation. The fact that  $IMoO_3/IV_2O_5$  increases from 24MoVA to 60MoVA is indicative that although both  $MoO_3$  and  $V_2O_5$  segregate when total oxide loading increases the relative population of  $MoO_3$  with respect to  $V_2O_5$  must be higher in catalyst 60MoVA. Therefore, from the normalization data it can be deduced that *the different mixed phases are formed simultaneously and at the expense of the simple oxide phases,  $MoO_3$  and  $V_2O_5$ .*

Taking into account the latter deduction, the value of  $I/(IMoO_3 + IV_2O_5)$  can give an idea of the ease with which the mixed phases are formed with respect to the segregated phases  $MoO_3$  and  $V_2O_5$ .  $I/(IMoO_3 + IV_2O_5)$  shows the same trend in the cases of  $AlVMoO_7$ ,  $Al_2(MoO_4)_3$  and  $V_2O_5$ : it decreases with loading.  $MoO_3$  shows the opposite trend. The formation of the mixed phases  $AlVMoO_7$  y  $Al_2(MoO_4)_3$  uses Mo and V and therefore avoids the formation of the  $MoO_3$  and  $V_2O_5$  segregated phases when the loading is lower (24MoVA), however, when the loading rises (60MoVA), the values of  $I/(IMoO_3 + IV_2O_5)$  for  $AlVMoO_7$  and  $Al_2(MoO_4)_3$  fall sharply as a consequence of an important segregation of these oxides, especially  $MoO_3$ . This phenomenon seems to be associated to the fact that at higher total loadings, the lower is the relative interphase proportion.

In catalyst 24MoVA there are sufficient amounts of Mo and V so as to allow then to interact and form a good amount of mixed phases compared to the

segregated simple oxide phases. This also explains the higher relative population of  $\text{AlVMoO}_7$  in this catalyst. Catalyst 60MoVA has a very high total oxide loading and this means that relative amount of alumina interphase decreases; in this case, the segregated  $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  phases dominate. Therefore, in the case of the mixed catalysts studied here, *the formation of mixed oxides,  $\text{AlVMoO}_7$  and  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  is favoured at intermediate loadings which are above monolayer coverage and which allow a maximum interaction among Mo-V-Al.*

The Raman normalization and the XRD results are consistent. They both indicate that catalyst 24MoVA shows a higher relative amount of phase  $\text{AlVMoO}_7$  with respect to the other phases compared to catalyst 60MoVA. This also accounts for the high Al signal in XPS analyses. As coverage increases to 60MoVA, the Mo-Al interaction appears dominant over the ternary Mo-V-Al interaction (XRD, Figure 4.3(b) and Raman, Figure 4.6 (b)), so that the population of  $\text{AlVMoO}_7$  decreases in favour of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  and some segregated  $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ . The increase of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  population (Figure 4.3(b)) is consistent with the increase in the V/Al and the decrease of Mo/Al atomic ratios determined by XPS for 60MoVA. Therefore, the bulk structures observed in the alumina-supported Mo-V oxide systems are consistent to those described for the bulk Al-V-Mo oxide system (30, 39, 40).

The methanol TPSR experiments were carried out using two different reaction conditions where the heating rates once the MeOH was chemisorbed changed depending on the sensitivity of the measurement required. Reaction conditions #2 follow the effect of Mo\*V loading on alumina. Comparing the data between Reaction Conditions #1 and #2 show differences in the total area, due to the different experimental conditions. However, the product distribution is essentially the same. As total Mo+V loading on alumina increases, total activity

decreases, which is in line to a lower dispersion of the oxide phases determined by XPS. This is also consistent with the specific surface area values (Table 4.2) where it is observed that the surface area of 60MoVA is nearly half the area of 24MoVA. Thus, *the number of exposed sites does not increase with loading, but even decreases*. 60MoVA presents a decrease in the  $\text{AlVMoO}_7/\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  phase population ratio, being the former associated to higher activity and the lower to lower activity. Thus, the methanol TPSR trends are consistent with the structural changes. Figure 4.14 shows the structures that are present on the alumina support at different Mo+V loadings.



**Figure 4.14.** Phases found on the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  support as a function of the total Mo+V oxide loading.

The propane ODH activity results show that 24MoVA is more active than 60MoVA and therefore, also here, it is observed that the activity decrease with loading. The Raman-GC Operando experiments show that  $\text{V}_2\text{O}_5$  redisperses during reaction in 24MoVA, but 24MoVA presents a higher relative population of  $\text{V}_2\text{O}_5$  compared to 60MoVA allowing the formation of a higher number of dispersed surface  $\text{VO}_x$  species during reaction which would contribute to the ODH activity. 60MoVA shows a higher relative amount of  $\text{MoO}_3$  and a lower surface area and both these factors contribute to its lower ODH activity compared to 24MoVA. The propene selectivity-conversion profiles (Figure 4.9) indicate that

catalyst 60MoVA shows a higher selectivity to propene at low conversions, however this selectivity converges with that of 24MoVA at higher conversions. The higher propene selectivity of 60MoVA could be due to the presence of a higher relative amount of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , which is more selective to propene at low conversions (45).

In the light of these results, it can be concluded that intermediate mixed Mo-V oxide loadings lead to the formation of the  $\text{AlVMoO}_7$  mixed phase as the main phase, which in turn is related to higher activity in oxidation of chemisorbed methanol to formaldehyde and to the higher propene selectivity (together with  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) in the propane ODH reaction.

Further studies would be necessary in order to reach a better understanding of the phase distribution formed when both Mo and V oxides are mixed on the alumina support and to understand the role of each phase on the catalytic performance during propane ODH. To reach this aim, a new series of catalysts were prepared in which the atomic Mo:V proportion was varied and the total loading was maintained. These studies are shown in the next section.

---

### **4.3 Study of Mixed Mo-V Catalysts with Variable Mo:V Atomic Ratio and Constant Total Mo+V Loading = 24 átomos/nm<sup>2</sup> of Support**

---

The mixed Mo-V oxide catalysts that were studied are 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, in which the atomic Mo:V ratio varies while maintaining a constant total oxide loading of 24 atoms/nm<sup>2</sup> of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This total loading was chosen since in the previous section it was noted that this was the optimum loading to obtain the maximum relative amount of mixed phases (AlVMoO<sub>7</sub> and Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) (which are associated with the higher propene selectivity values), and the minimum amount of segregated simple oxides (MoO<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

The simple oxide catalysts, 24MoA and 24VA, and the mixed oxide catalyst 24MoVA, have already been described in the previous section (4.2.1. Results), but they are presented here in order to

#### *4.3.1 Results*

##### **4.3.1.1 Structural Characterization of Catalysts**

###### **4.3.1.1.1 BET Specific Surface Area**

Table 4.10 shows the BET specific surface areas of the catalysts studied in this section as well as the surface area of the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> used as support for these

catalysts. The surface area remarkably falls when the supported phase is added to the support. In the simple oxide systems, the area of 24MoA is perceptively lower than in 24VA. In the 24MoVA series, the BET area increases as the atomic proportion of Mo:V rises. The interval of BET areas for these MoVA series catalysts is practically delimited by the values of the areas of the simple oxide catalysts, 24MoA and 24VA.

**Table 4.10.** BET surface areas of catalysts 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.

Series	Group	Catalyst	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Surface Density (Mo + V) (atoms/nm <sup>2</sup> )
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Support	-	-	164	0 + 0
MoVA	Simple oxide catalysts	24MoA	63	24 + 0
		24VA	85	0 + 24
	Mixed Mo-V oxide catalysts	24Mo <sub>9</sub> VA	61	21.6 + 2.4
		24Mo <sub>5</sub> VA	58	20 + 4
		24Mo <sub>2</sub> VA	57	16 + 8
		24MoVA	67	12 + 12
		24MoV <sub>2</sub> A	68	8 + 16
		24MoV <sub>5</sub> A	78	4 + 20
	Total oxide loading = constant Mo:V = variable	24MoV <sub>9</sub> A	83	2.4 + 21.6

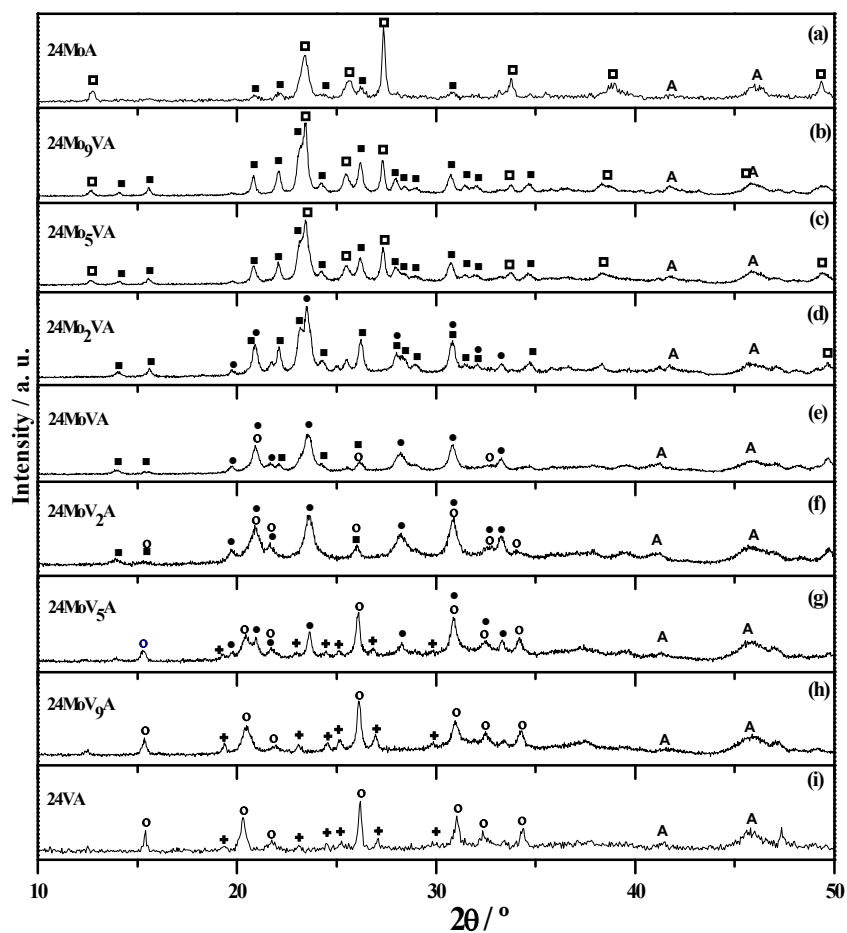
#### 4.3.1.1.2 X Ray Diffraction (XRD)

Figure 4.15 shows the diffraction patterns of the MoVA catalysts, 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A,

24MoV<sub>9</sub>A, 24VA. It can be observed that the diffraction patterns change progressively as the atomic ratio Mo:V varies from 1:0 to 0:1. Catalyst 24MoA presents essentially  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> and, to a lesser extent, Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; and 24VA presents essentially V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and, to a lesser extent, AlV<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

The catalysts 24Mo<sub>9</sub>VA and 24Mo<sub>5</sub>VA (Figures 4.15(b) y (c)) show practically identical diffraction patterns, that present the most intense lines typical of Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (JCPDS file # 23-764) and less intense lines that correspond to MoO<sub>3</sub> (JCPDS file # 35-609) which seems to be present as a secondary phase. Catalyst 24Mo<sub>2</sub>VA (Figure 4.15(d)) presents the most intense lines typical of the mixed phases, AlVMoO<sub>7</sub> (JCPDS file # 46-687) and Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Catalysts 24MoVA and 24MoV<sub>2</sub>A (Figures 4.15(e) y (f)) show very similar diffraction patterns and in both of them, the main phase is AlVMoO<sub>7</sub> and with a lower intensity, lines typical of Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> are observed; also traces of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS file # 77-2418) are detected. Catalyst 24MoV<sub>5</sub>A (Figura 4.15(g)) shows the most intense difracction lines characteristic of AlVMoO<sub>7</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> constotutes teh main phase in catalyst 24MoV<sub>9</sub>A (Figure 4.15(h)) and AlV<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (JCPDS file # 49-694) is present as secondary phase. Table 4.11 summarizes the phase detected by XRD.





**Figure 4.15.** X-ray Diffraction Patterns of Catalysts 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA. Phase identification: ( $\square$ )  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, JCPDS file # 35-609; ( $\blacksquare$ ) Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, JCPDS file # 23-764; ( $\circ$ ) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, JCPDS file # 77-2418; ( $\bullet$ ) AlVMoO<sub>7</sub>, JCPDS file # 46-687; (+) AlV<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, JCPDS file # 49-694; (A)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support.

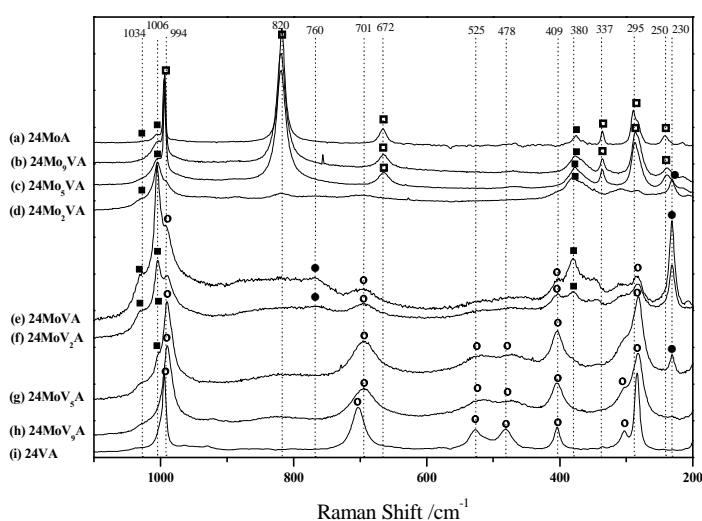
**Table 4.11.** Crystalline phases detected by XRD in catalysts 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.

Catalyst	Main Phase	Secondary Phase	Minor Phase
24MoA	MoO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Mo <sub>8</sub> O <sub>23</sub>
24Mo <sub>9</sub> VA	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	-
24Mo <sub>5</sub> VA	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	-
24Mo <sub>2</sub> VA	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	-
24MoVA	AlVMoO <sub>7</sub>	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24MoV <sub>2</sub> A	AlVMoO <sub>7</sub>	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24MoV <sub>5</sub> A	AlVMoO <sub>7</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
24MoV <sub>9</sub> A	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-
24VA	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-

#### **4.3.1.1.3 Raman Spectroscopy**

The Raman spectra of the catalysts 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA are presented in Figure 4.16. As the Mo:V atomic ratio changes, a progressive change in the spectra is observed. In the extreme cases, the Raman bands of phases  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dominate respectively; the Mo-rich catalysts, 24Mo<sub>9</sub>VA y 24Mo<sub>5</sub>VA (Figures 4.16(b) and 4.16(c)) exhibit, along with the typical MoO<sub>3</sub> (995, 820, 672, 383, 337, 290 y 250 cm<sup>-1</sup>) bands, bands at 1034, 1006 and 380 cm<sup>-1</sup> which correspond to Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Catalyst 24Mo<sub>2</sub>VA (Figure 4.16(d)) also shows Raman bands at 1034, 1006 and 380 cm<sup>-1</sup>, which indicate the presence of Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; but it also exhibits a weak and broad Raman band at 820 cm<sup>-1</sup> indicative of incipient crystallites or clusters of MoO<sub>3</sub>. Catalyst 24MoVA (Figure 4.16(e)) exhibits Raman bands at 1034, 1006 and 380 cm<sup>-1</sup> typical of Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, as well as weak Raman bands at 994, 701 and 285 cm<sup>-1</sup>, which indicate the presence of small amounts of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystallites. Also weak bands at 760 and 230 cm<sup>-1</sup>, which have been assigned to AlVMoO<sub>7</sub> (4.2.2.1.), are present. Catalyst 24MoV<sub>2</sub>A (Figure 4.16(f)) exhibits

bands at 1034, 1006 and 380  $\text{cm}^{-1}$  typical of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , weak bands at 760 and 230  $\text{cm}^{-1}$  typical of  $\text{AlVMoO}_7$  and weak bands at 989, 700, 470, 400, 300, 284  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to  $\text{V}_2\text{O}_5$  crystallites. Catalyst 24MoV<sub>5</sub>A (Figure 4.16(g)) exhibits  $\text{V}_2\text{O}_5$  Raman bands (994, 701, 525, 478, 409, 295, 285 and 192  $\text{cm}^{-1}$ ) weak bands at 1004 and 380  $\text{cm}^{-1}$  characteristic of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  as well as a weak band at 230  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the  $\text{AlVMoO}_7$  phase. In agreement with the X-ray diffraction patterns, catalysts 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A and 24MoV<sub>5</sub>A exhibit the Raman bands of  $\text{AlVMoO}_7$ . Catalyst 24MoV<sub>9</sub>A (Figure 4.16(h)) shows Raman bands that correspond to  $\text{V}_2\text{O}_5$  crystallites (994, 701, 525, 478, 409, 295, 285, 195  $\text{cm}^{-1}$ ). Table 4.12 shows the phases detected by Raman spectroscopy.



**Figure 4.16.** Raman spectra of catalysts 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA. Phase identification: (□)  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ ; (■)  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; (○)  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; (●)  $\text{AlVMoO}_7$ ; (A)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  support.

**Table 4.12.** Phases detected by Raman spectroscopy for catalysts 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.

Catalyst	Identified Phases
24MoA	MoO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
24Mo <sub>9</sub> VA	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub>
24Mo <sub>5</sub> VA	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub>
24Mo <sub>2</sub> VA	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> (incipient)
24MoVA	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24MoV <sub>2</sub> A	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24MoV <sub>5</sub> A	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , AlVMoO <sub>7</sub>
24MoV <sub>9</sub> A	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24VA	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

#### ***4.3.1.1.4 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)***

Table 4.13. illustrates the XPS characterization data. The binding energies of the main peaks are summarized for Al 2p, Mo 3d<sub>5/2</sub> and V 2p<sub>1/2</sub>. The Mo 3d<sub>5/2</sub> core level is centered at 232.6 eV, characteristic of Mo<sup>6+</sup> ions surrounded by oxygen species. The V2p<sub>3/2</sub> peaks are centered at 516.3 y 517.5 eV typical of V<sup>4+</sup> y V<sup>5+</sup> species respectively in oxygen environment. The coexistence of Mo and V at the surface has no clear effect on the binding energy values.

When the atomic relation M/Al (M=Mo, V) is studied as a function of the total number of V atoms present in the catalyst, it is observed that Mo/Al decreases and V/Al increases with increasing V content, in line with the bulk values. The Mo:V ratio near the surface is similar to the bulk ratio. The value of V/Al in 24VA approximately doubles its value in 24MoA, and inside this series of catalysts, the presence of Mo lowers the value of the M/Al, even in catalyst

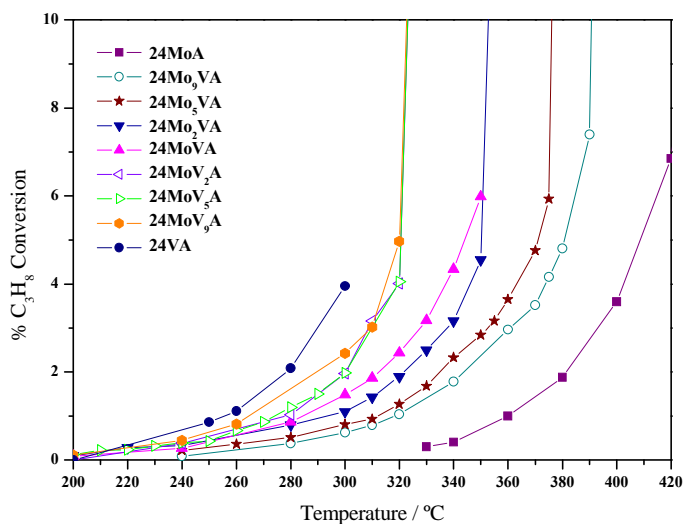
$24\text{MoV}_9\text{A}$ , which is the catalyst with the lowest Mo:V atomic ratio. In other words, the presence of a small amount of Mo can lower the value of (Mo+V)/Al measured by XPS; however the value of this ratio does not vary much with the Mo:V atomic ratio. This must be associated with the migration of Al atoms induced by Mo in presence of V.

**Table 4.13.** Binding energies (eV) of Al2p, Mo3d<sub>5/2</sub>, V2p<sub>3/2</sub> and surface and theoretic bulk atomic ratios of catalysts 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.

Catalyst	Al2p	Mo3d <sub>5/2</sub>	V 2p <sub>3/2</sub>	Mo/Al	V/Al	Mo+V/Al	Mo/V	Mo/V <sub>theoretic</sub>
24MoA	74.5	232.6		0.207	-	0.21	-	-
24Mo <sub>9</sub> VA	74.5	232.8	516.3 (18) 517.5 (82)	0.203	0.024	0.23	8.458	9
24Mo <sub>5</sub> VA	74.5	232.7	516.4 (28) 517.6 (72)	0.191	0.038	0.23	5.026	5
24Mo <sub>2</sub> VA	74.5	232.7	516.2 (39) 517.4 (61)	0.493	0.195	0.70	2.528	2
24MoVA	74.4	232.6	517.3	0.165	0.123	0.29	1.341	1
24MoV <sub>2</sub> A	74.4	232.7	516.3 (25) 517.4 (75)	0.1	0.157	0.26	0.637	0.5
24MoV <sub>5</sub> A	74.5	232.7	516.2 (29) 517.6 (71)	0.055	0.203	0.26	0.271	0.2
24MoV <sub>9</sub> A	74.4	232.8	516.2 (26) 517.4 (74)	0.049	0.245	0.29	0.2	0.1
24VA	74.6	-	517.2	-	0.439	0.44	-	-

### 4.3.1.2 Catalytic Activity Measurements for Propane ODH

The propane ODH activity studies were carried out using a gas feed of  $C_3H_8/O_2/He$  with a 1/1/8 molar proportion. Figure 4.17 represents the propane conversion-temperature profiles for the MoVA series catalysts: 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA. The simple oxide catalysts, 24MoA and 24VA delimit the extreme values of the activity. The mixed Mo-V oxide catalysts show intermediate activities. On the other hand, the catalysts which present an excess of V in their composition, 24MoV<sub>9</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A and 24MoV<sub>2</sub>A, show similar activities which are higher than the rest of the mixed oxide catalysts. In the series, the activity increases with V content.



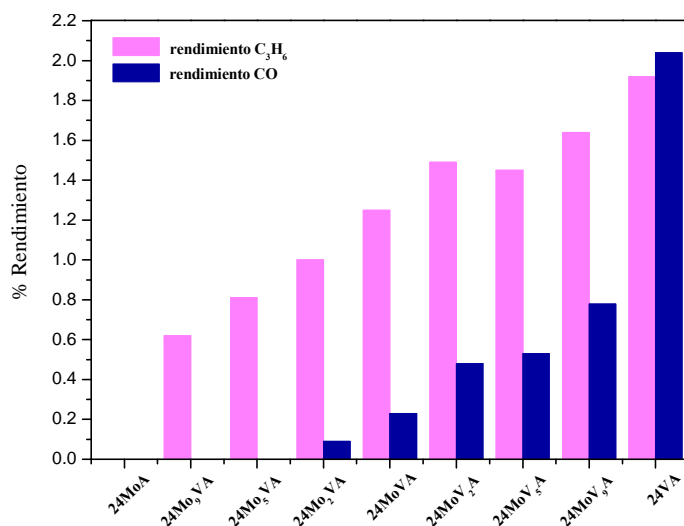
**Figure 4.17.** Propane conversion as a function of reaction temperature for the catalysts 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.

The conversion and selectivity values for propane ODH at 300 °C are shown in Table 4.14. The products obtained are propene, CO and CO<sub>2</sub>. These data show that the atomic Mo:V ratio has a marked effect on the product distribution. The propene selectivity increases with increasing Mo content, while the selectivities to CO and CO<sub>2</sub> increase with V content. These trends are reflected in the yield data, shown in Figure 4.18. The catalysts can be divided in two groups: the mixed catalysts with excess Mo, that show a yield to propene much higher than to CO<sub>x</sub>, and the catalysts with excess V, that show a higher yield to CO<sub>x</sub> with similar values to their propene yield.

**Table 4.14.** Conversion and selectivity values for propane ODH at 300 °C for catalysts 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>3</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.

Catalyst	% Conversion (at 300 °C)	% Selectivity (at 300 °C)		
		CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
24MoA	0	0	0	0
24Mo <sub>9</sub> VA	0.62	0	0	100
24Mo <sub>5</sub> VA	0.81	0	0	100
24Mo <sub>2</sub> VA	1.10	6.7	2.1	91.2
24MoVA	1.49	10.3	5.2	84.4
24MoV <sub>2</sub> A	1.97	20.2	3.9	75.9
24MoV <sub>3</sub> A	1.98	22.3	4.4	73.3
24MoV <sub>9</sub> A	2.42	23.3	9.0	67.7
24VA	3.95	36.9	14.6	48.5





**Figure 4.18.** Propene and  $CO_x$  yields at 300 °C for catalysts 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.

### 4.3.2 Discussion

#### 4.3.2.1 Phase Identification

Table 4.15 lists the phases detected by XRD and Raman spectroscopy. The characterization results obtained by both techniques generally agree. 24Mo<sub>2</sub>VA is the only exception, where weak V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Raman bands are observed, whereas no V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is detected by XRD, due to the small size of the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> particles which must be nanocrystals (ca. < 4 nm) which don't generate a diffraction pattern. The catalysts that show AlV<sub>3</sub>O<sub>9</sub> by XRD only exhibit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Raman bands, probably because the AlV<sub>3</sub>O<sub>9</sub> phase is not Raman-active.

**Table 4.15.** Phases detected by XRD and Raman spectroscopy by catalysts 24MoA, 24Mo<sub>9</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24MoVA, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A, 24VA.

Catalyst	XRD	Raman
24VA	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24MoV <sub>9</sub> A	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24MoV <sub>5</sub> A	AlVMoO <sub>7</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , AlVMoO <sub>7</sub>
24MoV <sub>2</sub> A	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24MoVA	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24Mo <sub>2</sub> VA	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> (incipient)
24Mo <sub>5</sub> VA	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub>
24Mo <sub>9</sub> VA	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub>
24MoA	MoO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

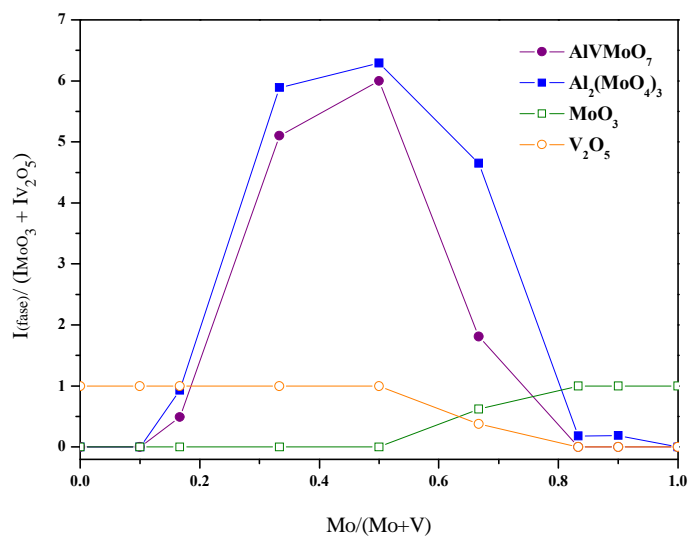
#### **4.3.2.2 Influence of Mo:V Atomic Ratio on Structure and Phase Distribution**

Table 4.16 lists the phases detected by the characterization techniques employed and it shows that the same mixed phases are formed as in the case of the catalysts studied in section 4.2, although the phase distribution muestra las fases detectadas por medio de las técnicas de caracterización empleadas y muestra que las fases mixtas que se forman son las mismas que en el apartado 4.2, si bien su distribución varía en función de la proporción Mo:V.

**Tabla 4.16.** Phases detected by both characterization techniques, XRD and Raman for the MoVA series catalysts.

Catalyst	Identified Phases
24MoA	MoO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
24Mo <sub>9</sub> VA	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub>
24Mo <sub>5</sub> VA	Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub>
24Mo <sub>2</sub> VA	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> (incipient)
24MoVA	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
24MoV <sub>2</sub> A	AlVMoO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> (incipient)
24MoV <sub>5</sub> A	AlVMoO <sub>7</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
24MoV <sub>9</sub> A	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
24VA	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , AlV <sub>3</sub> O <sub>9</sub>

In order to achieve a better idea of the influence of the atomic Mo:V ratio on the relative population of each phase, normalization of the Raman bands of the mixed phases with respect to the pure oxides, MoO<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (701 and 820 cm<sup>-1</sup> respectively), was carried out, as in section 4.2.2.3. The values obtained are reflected in Figure 4.19. This figure represents the values of the relative intensity of each phase with respect to the sum of the intensities of the pure oxides MoO<sub>3</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a function of the Mo/(Mo+V) atomic ratio. Phase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dominates at low Mo/(Mo+V) ratios, while MoO<sub>3</sub> dominates at high Mo/(Mo+V) values. While the pure oxide phases dominate in the extreme compositions, the mixed phases Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and AlVMoO<sub>7</sub> dominate at the intermediate Mo:V compositions. The relative populations of Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and AlVMoO<sub>7</sub> reach a maximum value as the Mo/(Mo+V) relation increases, and the highest populations are obtained when the Mo:V ratio approaches 1:1 (Mo/(Mo+V) ~ 0.5). The maximum in both cases is reached just after the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MoO<sub>3</sub> lines cross, when V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reaches its maximum value and MoO<sub>3</sub> disappears; this happens in catalyst 24MoVA.



**Figure 4.19.** Relative intensities of each phase,  $\text{AlVMoO}_7$ ,  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  with respect to the sum of the intensity of the pure oxides,  $\text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$  as a function of the atomic relation  $\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{V})$ .

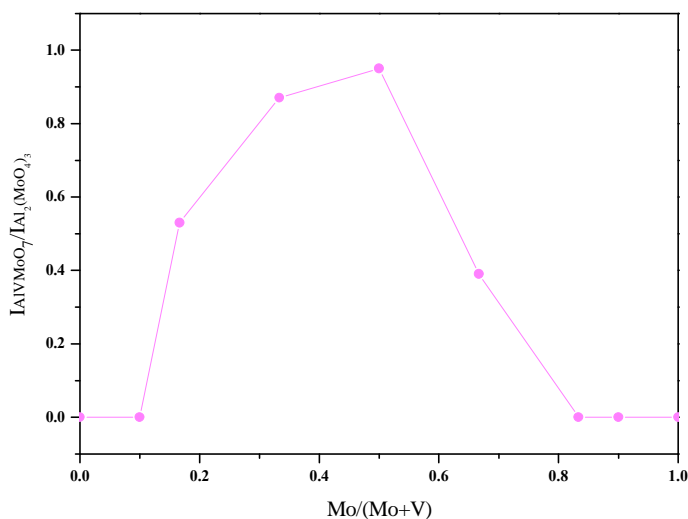
Therefore, when there is a significant excess of one of the metals, the segregated oxide of that metal tends to form. However when the atomic Mo:V ratio approaches 1:1, the mixed phases  $\text{AlVMoO}_7$  and  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , tend to form more easily.

The XRD and Raman results, along with the relative population estimations carried out by Raman band normalization allow to observe the influence that the Mo:V ratio has on the structure of these catalysts. In the simple

oxide catalysts, 24MoA and 24VA, the phases that are formed are  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  and the combination of these respective oxides with the alumina support,  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  y  $\text{AlV}_3\text{O}_9$ . When Mo:V increases,  $\text{AlV}_3\text{O}_9$  quickly disappears; however  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  remains present when Mo:V decreases, even when there is an excess of V in the composition (for example in 24MoV<sub>2</sub>A). It seems that the presence of V causes the excess of Mo to form  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  preferably to  $\text{MoO}_3$ , as is observed when moving from 24MoA to 24Mo<sub>9</sub>VA and 24Mo<sub>5</sub>VA, where the main phase passes from being  $\text{MoO}_3$  to  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (XRD). This is also shown by the variation of the atomic Mo/Al values obtained by XPS, where it is observed that Mo/Al decreases from 24MoA to 24Mo<sub>9</sub>VA and 24Mo<sub>5</sub>VA, indicating a higher exposure of Al sites. The easy formation of the aluminate phase in the case of Mo is not observed in the case of  $\text{AlV}_3\text{O}_9$  when moving from 24VA to 24MoV<sub>9</sub>A, i.e.  $\text{AlV}_3\text{O}_9$  remains a minority phase in both these catalysts and its population is not affected by the presence of Mo; however the V/Al ratio decreases as seen by XPS. This behaviour indicates that the presence of Mo affects the composition on the surface of the catalyst. It seems that the formation of the  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  phase is promoted with V presence. This is in line with the rich chemistry of the Mo-V-Al-O system described by Kurzawa et al. (30). ***The formation of  $\text{AlVMoO}_7$  is always accompanied by the formation of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , i.e. both populations vary in parallel, indicating i) competition in the formation of these phases and ii) both phases must be closely linked.***

To further understand the interaction between the phases  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{AlVMoO}_7$ , their relative population is represented as a function of the Mo/(Mo+V) ratio (Figure 4.20). It is observed that the curve goes through a maximum, indicating that when both phases coexist the proportion of  $\text{AlVMoO}_7$  with respect to  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  reaches its highest values when the atomic Mo:V proportion approaches 1:1 (Mo/(Mo+V)~0.5). The mixed phase  $\text{AlVMoO}_7$  mostly

forms and becomes important regarding phase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  at intermediate Mo:V ratios, as indicated by the Raman normalization curves (Figures 4.19 and 4.20).



**Figure 4.20.** Relative intensity of Raman band of  $\text{AlVMoO}_7$  phase with respect to phase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  as a function of  $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{V})$ .

The fact that  $\text{AlVMoO}_7$  always coexists with  $\text{V}_2\text{O}_5$  indicates that when the mixed phases form,  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  always has preference since all the Mo is used in forming  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  and then,  $\text{AlVMoO}_7$ , leaving always some unused V which cannot react with Mo and therefore forms segregated  $\text{V}_2\text{O}_5$ , even when  $\text{Mo}:\text{V} = 1:1$ . Figure 4.21 shows a diagram which summarizes the changes observed in the phase distribution when Mo:V changes.

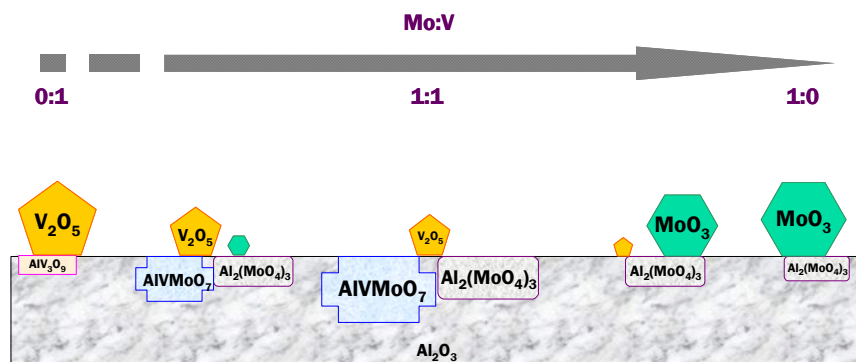


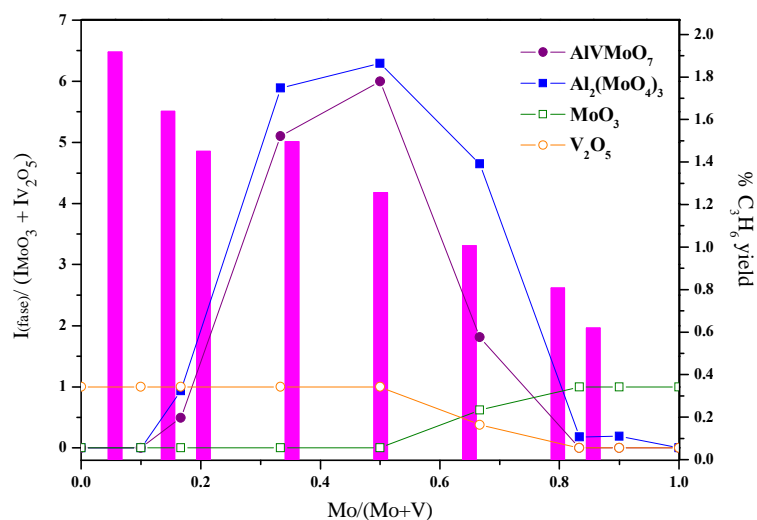
Figure 4.21. Diagram of phases formed on the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  support at different Mo:V ratios.

#### 4.3.2.3 Structure-Activity Relationship

The previous section showed that the Mo:V ratio has influence on the structure of the catalysts and on the distribution of the phase populations. The catalytic activity results in propane ODH reaction show that the activity of these catalysts also depends directly on the Mo:V ratio, and therefore also depends on the phase distribution.

The propane conversion-temperature profiles (Figure 4.17) show that the catalysts that have an excess of V in their composition, i.e. 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>5</sub>A, 24MoV<sub>9</sub>A show a very similar catalytic activity and are more active than the rest of the mixed oxide catalysts. The phase distribution in these excess V catalysts is not the same (Figure 4.19). Catalyst 24MoV<sub>9</sub>A presents  $\text{V}_2\text{O}_5$  as a main phase (XRD), whereas 24MoV<sub>5</sub>A and 24MoV<sub>2</sub>A present the same phases but with different relative populations, as indicated in Figure 4.19, where it can be observed that relative intensities of  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  with respect to the

pure oxides ( $\text{V}_2\text{O}_5$  in this case) vary in each case. To illustrate this trend, Figure 4.22 combines the propene yield values at 300 °C with the relative phase populations in each catalyst.



**Figure 4.22.** Combination of propene yield values with relative phase distribution as a function of Mo/(Mo+V).

From the Raman-GC Operando experiment in section 4.2 it was deduced that the  $\text{V}_2\text{O}_5$  phase in 24MoVA redisperses during reaction to give V surface oxides ( $\text{VO}_x$ ), however, it was also observed that although  $\text{V}_2\text{O}_5$  crystallites lower the activity, 24VA (which only shows  $\text{V}_2\text{O}_5$  crystallites during reaction) is more active than the mixed oxide catalysts; this can be explained by considering that the population of  $\text{VO}_x$  species formed during reaction in the mixed catalysts is not



enough to convey these catalysts with the same activity values as 24VA. The XPS results show that V/Al decreases in these catalysts as Mo:V increases, in other words, the V dispersion in the surface decreases when Mo is added. This must favour the formation of surface  $\text{VO}_x$  species (isolated and polymeric) during reaction, as seen by Raman-GC Operando, where these species are formed with 24MoVA but not with 24VA. Therefore, the fact that the catalysts with excess V in their composition show the same activity, even though they have different phase distributions, implies that, apart from the  $\text{VO}_x$  species formed during reaction, the mixed phases,  $\text{AlVMoO}_7$  and  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , must also be contributing to the activity in these catalysts. It is known that  $\text{MoO}_3$  and  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  are not very active in propane ODH, therefore,  $\text{AlVMoO}_7$  must be the phase that cooperates during reaction to push up the catalyst activity, this is in line with the methanol TPSR results that show that  $\text{AlVMoO}_7$  is associated with the high redox properties (section 4.2.1.1.5). In the rest of the catalysts, 24MoVA, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA and 24Mo<sub>9</sub>VA, the activity gradually decreases, with Mo content. This decrease seems to be directly related with the fall in the relative population of the mixed phases  $\text{AlVMoO}_7$  and  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , and with a rise in the relative  $\text{MoO}_3$  population. Catalysts 24Mo<sub>5</sub>VA and 24Mo<sub>9</sub>VA show very similar structures and their catalytic activities are also very similar. Both are more active than 24MoA and taking into account that the only difference between these two catalysts and 24MoA is that their main phase is  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (XRD), it is reasonable to suppose that the molybdate phase causes their higher activity (compared to 24MoA), probably due to the mobility that it induces in the rest of the species that are present. 24Mo<sub>2</sub>VA and 24MoVA also present the phases  $\text{AlVMoO}_7$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ , which contribute to the higher activity of these catalysts. The XPS data indicate that Mo/Al gradually falls from 24MoA to 24Mo<sub>9</sub>VA and 24Mo<sub>5</sub>VA, containing all these catalysts  $\text{MoO}_3$  and  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; this fall can be explained by the higher exposure of the Al sites, indicating that in the surface the  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$  ratio rises. *Therefore, it seems that the activity is related with the phase distribution in*

*a way that the more  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{AlVMoO}_7$  are present, the more active are the catalysts; on the other hand, the more  $\text{MoO}_3$ , less active are the catalysts.  $\text{V}_2\text{O}_5$  supplies the dispersed surface V oxide species during reaction when Mo-V-Al-O phases are present.*

Figure 4.18 shows that the catalysts which have an excess of V in their composition, 24MoV<sub>2</sub>A, 24MoV<sub>3</sub>A and 24MoV<sub>9</sub>A, show similar yields to propene. The only phase that these three catalysts have in common is  $\text{V}_2\text{O}_5$ . This phase is not very selective to alkene formation in the ODH of alkanes, but the Raman-GC Operando experiment with 24MoVA shows that  $\text{V}_2\text{O}_5$  is a stock of dispersed vanadia surface species which are formed during reaction.

It is important to highlight that there is an important difference between the propene selectivity (at 300 °C) of catalysts 24MoA and 24Mo<sub>9</sub>VA (Table 4.14), where the latter is more selective, indicating therefore that the higher selectivity must be due to the presence of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , in line with previous studies carried out with ethane ODH (45), probably due to the removal of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sites which are associated to non-selective processes in these reactions. This would explain that 24MoVA and the catalysts which have an excess of Mo in their composition, 24Mo<sub>2</sub>VA, 24Mo<sub>5</sub>VA and 24Mo<sub>9</sub>VA show similar selectivities to propene, which are higher than the other catalysts. This molybdate phase is also present, though to a much lower extent, in the catalysts that have an excess of V and this would explain their higher selectivity compared to 24VA.

The mixed catalysts studied in this section all have the same total oxide loading, but the Mo:V varies and it is noted that this ratio has influence on the phase distribution, activity and selectivity. The phases that coexist affect the activity of the catalyst in the propane ODH reaction and the catalyst that shows the

most convenient properties is 24MoVA, i.e. the catalyst with Mo:V = 1:1. 24MoVA is the most active catalyst in the group of the most selective catalysts (catalysts with excess in Mo). This catalyst also shows the highest relative population of the mixed phases ( $\text{AlVMoO}_7$  and  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) versus the pure phases ( $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). It seems that the optimum Mo:V ratio must be the one that causes the formation of the maximum amount of mixed phases ( $\text{AlVMoO}_7$  and  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) and the least amount of pure phases ( $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).  $\text{AlVMoO}_7$  contributes to obtain higher yields to propene, while  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  helps to obtain higher selectivities to propene by minimizing the formation of combustion products. Generally, the presence of various phases allows a higher mobility of the species, which must contribute to the higher activity.

---

## 4.4. Conclusions

---

\* When Mo and V oxide coexist on the alumina support, the Mo sites promote the reactivity in the solid state of the Al sites of the alumina at high oxide loadings, helping therefore their migration to the supported phase and reacting with the Mo and V species and forming  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

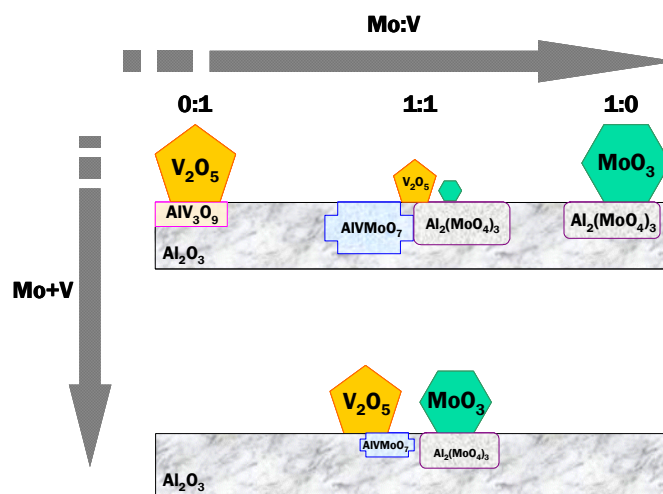
\* The mixed phases ( $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) are closely linked and are formed at expense of the pure oxides,  $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ . The formation of these mixed phases is favoured at oxide loadings that exceed the monolayer coverage and at Mo:V ratios that are closest to 1:1, offering a maximum interaction amongst Mo-V-Al.

\* When the total loading increases, or when the Mo:V ratios have extreme values, the formation of the pure phases,  $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  is promoted and the number of exposed sites decreases.

\* In this Thesis, the Raman bands of  $\text{AlVMoO}_7$  have been assigned for the first time. These Raman bands appear at  $760$ ,  $230$  and  $203\text{ cm}^{-1}$  and they show a low Raman cross-section.

\* Mo-V oxides supported on alumina essentially show the same structural properties as the Al-V-Mo oxide bulk system.

Figure 4.23 shows the different species that form on the alumina support as a function of the total Mo+V oxide loading and the Mo:V atomic ratio.



**Figure 4.23.** Scheme of species formed on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  support as a function of total Mo+V loading and Mo:V ratio.

\* The alumina-supported Mo-V oxide system essentially shows redox properties which seem to be associated to the presence of the  $\text{AlVMoO}_7$  phase, as seen by the methanol TPSR profiles.

\*  $\text{V}_2\text{O}_5$  provides vanadium surface oxide species ( $\text{VO}_x$ ) during the propane ODH reaction when Mo-V-Al-O phases are present.

\* The activity on propane ODH is related with the phase distribution, so that the higher the relative populations of  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{AlVMoO}_7$ , the more active the catalyst, whereas,  $\text{MoO}_3$  is associated with the less active catalysts.

\*  $\text{AlVMoO}_7$  seems to be associated to obtaining higher propene yields, while  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  is related with higher propene selectivity by removal of acid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sites.

\* The optimum catalysts that possesses the best yield and selectivity properties is the catalyst that has an intermediate Mo:V atomic ratio that causes the formation of the least relative amount of the pure oxides,  $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ , and maximizes the population of the mixed phases:  $\text{AlVMoO}_7$  and  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

---

## References

---

1. H. Kung, *adv. Catal.* 40 (1994) 1.
2. E. A. Mamedov, V. Cortes Corberan, *Appl. Catal.* 127 (1995) 1.
3. S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 413.
4. T. Balsko, J. M. Lopez Nieto, *Appl. Catal. A* 157 (1997) 117.
5. I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A* 157 (1997) 67.
6. L. E. Cadus, M. F. Gomez, M. C. Abello, *Catal. Lett.* 43 (1997) 229.
7. A. Khodakov, J. Yang, S. Su, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* 177 (1998) 343.
8. A. Khodakov, B. Olthof, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 181 (1999) 205.
9. K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* 189 (2000) 421.
10. K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 186 (1999) 325.
11. K. Chen, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 646.
12. E. V. Kondratenco, M. Baerns, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 133.
13. K. Chen, S. Xie, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 198 (2001) 232.
14. M. D. Argyle, K. Chen, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* 208 (2002) 139.
15. K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 209 (2002) 35.
16. T. Blasco, J. M. Lopez Nieto, *Appl. Catal. A* 157 (1997) 117; P. Botella, J. M. Lopez Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Marquez, *J. Catal.* 209 (2002) 445; P. Botella, J. M. Lopez Nieto, A. Dejoz, M. I. Vazquez, A. Martinez-Arias, *Catal. Today* 78 (2003) 507.
17. H. H. Kung, *Adv. Catal.* 40 (1994) 1.
18. D. Linke, D. Wolf, M. Baerns, S. ZeiB, U. Dingerdissen, L. Mleczko, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 39; D. Linke, D. Wolf, M. Baerns, O. Timpoe, R. Schögl, S. ZeyB, U. Dingerdissen, *J. Catal.* 205 (2002) 16.
19. E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young, P. H. Kasai, *J. Catal.* 52 (1978) 116.

20. H. Jiang, W. Lu, H. Wan, *J. Mol. Catal. A*, 208 (2004) 213.
21. K. Oshihara, T. Hisano, W. Ueda, *Top. Catal.* 15 (2001) 153.
22. I. E. Wachs, *Catal. Today*, 27 (1996) 437.
23. M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, G. Deo, I. E. Wachs, *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*, 92(17) (Sep 7 1996) 3259.
24. M. A. Bañares, S. J. Khatib, *Catal. Tod.* 96 (2004) 251.
25. B. Solsona, A. Dejoz, T. Garcia, P. Concepción, J. M. Lopez Nieto, M. I. Vazquez, M. T. Navarro, *Catal. Tod.* 117 (2006) 228.
26. H. Dai, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 221 (2004) 491; S. Yang, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8987.
27. L. J. Burcham, L. E. Briand, I. E. Wachs, *Langmuir* 17 (2001) 6164.
28. M. V. Martinez Huerta, G. Deo, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, in preparation.
- 29.
30. M. Kurzawa, G. Dabrowska, *Solid State Ionics*, 101-103 (1997) 1189
31. Le Bihan L, Blanchard P, Fournier M, Grimblot J, Payen E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 937
32. Rocchiccioli-Delfcheff C, Amirouche M, Che M, Tatibouët JM, Fournier M. *J. Catal.* 125 (1990) 2892
33. I. E. Wachs, G. Deo. B. M. Weckhuysen, A. Andreini, M. A. Vuurman, M. de Boer, M. D. Amiridis, *J. Catal.* 161 (1996) 211.
34. G. Plazanet, E. Payen, J. Lynch, B. Rebours, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7013.
35. X. Carrier, J. F. Lambert, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10137.
36. D. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Lilenberg, in "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", Perking-Elmer, Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1978.
37. S. J. Khatib, R. Guil-Lopez, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, *Catal. Today* 118 (2006) 353.
38. M. Kurzawa, G. Dabrowska, *J. Thermal Anal. Calorim.*, 60 (2000) 183.

39. M. Kurzawa, G. Dabrowska, Solid State Ionics 101-103 (1997) 1189.
40. S.S. Chan, I.E. Wachs, L. L. Murrell, N. C. Dispenziere, J. Catal. 92 (1985) 1.
41. S. Damyanova, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, Chem. Mater. 12 (2000) 501.
42. B. Mitra, I. E. Wachs, G. Deo, J. Catal. 240 (2) (2006) 151.
43. G. G. Cortéz, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, Catal. Today 78 (2003) 219.
44. A. Christodoulakis, E. Heracleous, A. A. Lemonidou, S. Boghosian, J. Catal. 242 (2006) 16.



---

## ABSTRACT

---

In this chapter the influence of different additives on molybdena catalysts with loadings below monolayer coverage (in order to avoid formation of mixed phases) were studied. In the first section (section 5.2), the influence of V oxide as additive was investigated. Low loading simple Mo oxide (2MoA, 4MoA) and V oxide (4VA) catalysts, as well as a mixed Mo-V oxide catalyst ( $6V_4Mo_2A$ ) were prepared, characterized and studied in propane ODH reaction. It was observed that in the mixed catalyst, below monolayer coverage, no structural interaction nor synergy exists between the supported Mo and V oxides; each oxide contributes independently to the activity in propane ODH. An improvement in propene selectivity was observed and this was attributed to the lower exposure of the alumina acidic sites which are covered by the molybdena species.

In the second section (section 5.3) a selection of various additives were studied in low loading molybdena catalysts; in order to avoid the formation of  $MoO_3$  aggregates, the additives were incorporated to the 4MoA catalyst, which has a loading below monolayer coverage. The additives that were tested are: Co, Cr, Fe, Na, Ni, P, W (group  $5Mo_4aditivo_1A$ ) and it was observed that these additives affect the catalytic activity in propane ODH; the additives that improve the total activity, decrease the selectivity to propene and vice versa. They can be classified in four groups according to their behaviour: i) The acidic additives (W, P) do not affect the structure of the Mo oxides and they contribute to the activity through their acidic character; ii) the alkaline additives (Na) modify the electronic structure of the molybdena species, but they do not vary their dispersion state and the distortions caused by these additives decrease the total activity of the active sites and increase the selectivity towards propene; iii) the Cr additive structurally

coordinates with the Mo oxide species and therefore decreases the total activity as well as the propene selectivity; iv) the additives Fe, Co, Ni do not affect the structure of the molybdena species, but they do affect the alumina support, which has influence on the catalytic behaviour in propane ODH; concretely Fe and Ni constitute the additives that offer the best propene yield-selectivity values.

---

## 5.1. Introduction

---

In the previous chapter, it was seen that in the case of high loading supported metal oxides where three-dimensional aggregates of the metal oxides exist, the simple Mo oxide catalysts are more selective than the simple V oxide catalysts in propane ODH. Generally, it is known that supported molybdenum oxides are most active when the oxide loading is near the monolayer coverage (1). It would therefore be interesting to take advantage of the high propene selectivity of these Mo catalysts in propane ODH and try to improve the catalytic activity in order to obtain higher propene yields when the loading is below the nominal monolayer. This chapter studies the influence of other additives on alumina-supported Mo oxide catalysts without forming mixed phases.

To achieve this, the incipient wetness impregnation method was employed to prepare supported molybdenum oxide catalysts with loadings that were just below the monolayer. This chapter is divided in two sections. On one hand, vanadium was employed as an additive; vanadium oxide is an active catalyst in propane ODH, therefore, it was decided to use a V loading that would maximize the total activity. Supported Mo oxide, V oxide and mixed Mo-V oxide with loadings below the nominal monolayer were prepared (series MoVA-I) to check whether any interactions exist between these two oxides at low loadings, below monolayer. The simple oxide catalysts that were prepared have loadings equivalent to one monolayer (2MoA and 4VA), and these were compared with a mixed Mo-V catalysts that contains the sum of the Mo and V oxide loadings of the simple catalysts, in order to observe possible interactions.

On the other hand, a group of Mo oxide catalysts with other different additives was studied: Co, Cr, Fe, Na, Ni, P, W. In this group, the additive loading

is small. From literature it is known that the molybdena monolayer loading on alumina is approximately  $4.6 \text{ atoms/nm}^2$  of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2), therefore, the catalysts in this group were prepared with a total Mo loading of 4 Mo atoms and 1 additive atom per  $\text{nm}^2$  of alumina, so that these catalysts present the maximum amount of dispersed Mo oxide without forming crystals. This group of catalysts is called  $5\text{Mo}_4\text{additive}_1\text{A}$  and is compared with catalyst  $4\text{MoA}$ , which shows an equivalent Mo oxide loading. Table 5.1 lists the catalysts that are studied in this chapter.

Table 5.1. Catalysts of series Mo-additive and MoVA-I

Series	Group	Additive	Catalyst	Support	Mo+additive loading	
					(Mo + additive)	Mo:additive
Mo-additive	5Mo <sub>4</sub> additive <sub>1</sub> A	Co	5 Mo <sub>4</sub> Co <sub>1</sub> A			
		Cr	5 Mo <sub>4</sub> Cr <sub>1</sub> A			
		Fe	5 Mo <sub>4</sub> Fe <sub>1</sub> A			
		Na	55Mo <sub>4</sub> Na <sub>1</sub> A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	4:1
		Ni	5 Mo <sub>4</sub> Ni <sub>1</sub> A			
		P	5 Mo <sub>4</sub> P <sub>1</sub> A			
MoVA-I	Simple Oxide Catalysts	W	5 Mo <sub>4</sub> W <sub>1</sub> A			
		-	2MoA		2	1:0
		-	4MoA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	1:0
		-	4VA		4	0:1
		V	6V <sub>4</sub> Mo <sub>2</sub> A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	1:2

---

## **5.2. Study of the Influence of V Additive on Low Loading Mo Oxide Catalysts**

---

To carry out this study, the following catalysts were employed:

Low loading simple oxide catalysts: 2MoA, 4MoA, 4VA.

Low loading mixed Mo-V oxide catalyst: 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A.

### *5.2.1. Results*

#### **5.2.1.1. Structural Characterization of Catalysts**

##### **5.2.1.1.1. BET Specific Surface Area**

Table 5.2 shows the values of the BET surface areas in m<sup>2</sup>/g as well as the surface density, expressed in number of metal atoms supported per nm<sup>2</sup> of alumina. This surface oxide density was calculated using the value of the BET specific surface area of the support.

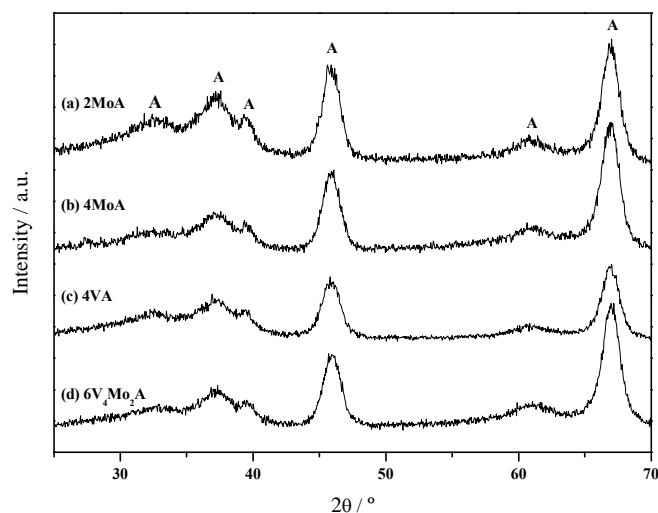
It is observed that the surface area decreases with loading. Catalysts 4MoA and 4VA show a similar surface area; however the surface area decreases markedly when both oxides are present.

**Table 5.2.** BET surface areas of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support and catalysts 2MoA, 4MoA, 4VA and 5V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A.

Series	Group	Catalyst	BET specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Surface density (atoms/nm <sup>2</sup> )
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Support			203.0	0
		2MoA	161.1	2
		4MoA	142.2	4
MoVA-I	Simple Oxide Catalysts	4VA	144.2	4
	Mixed Mo-V Oxide Catalysts	6V <sub>4</sub> Mo <sub>2</sub> A	132.7	6

#### **5.2.1.1.2. X-Ray Diffraction (XRD)**

Figure 5.1 shows the diffraction patterns of the MoVA-I series catalysts. In all the cases, the broad alumina peaks are visible.



**Figure 5.1.** X-ray diffraction patterns of catalysts (a) 2MoA, (b) 4MoA, (c) 4VA and (d) 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A.

*Mo Oxide Catalysts.* The X-ray diffraction patterns of the Mo oxide catalysts are presented in Figures 5.1 (a) and (b) and they show that 2MoA does not generate any diffraction peaks. 4MoA presents a weak pattern characteristic of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.

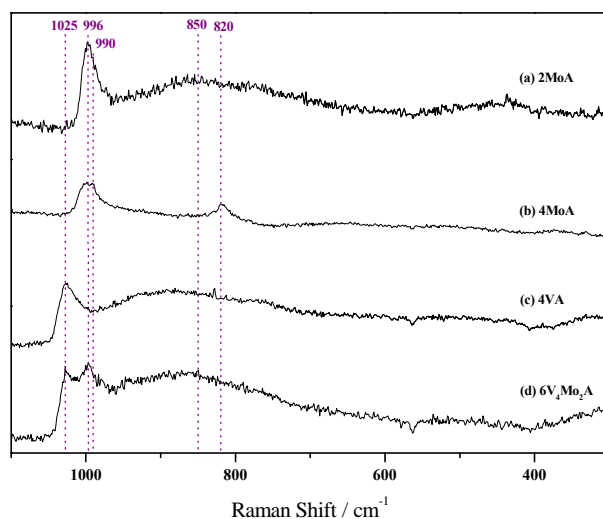
*V Oxide Catalysts.* Figure 5.1 (c) presents the X-ray diffraction pattern of 4VA. It only shows the diffraction peaks of the alumina support (A).



*Mixed Mo-V Oxide Catalyst.* Figure 5.1 (d) presents the X-ray diffraction pattern of  $6V_4Mo_2A$  and it only shows the diffraction pattern of the alumina support (A).

### **5.2.1.1.3. Raman Spectroscopy**

The Raman spectra of the MoVA-1 series catalysts dehydrated at 500 °C are shown in Figure 5.2.



**Figure 5.2.** Raman spectra of catalysts (a) 2MoA, (b) 4MoA, (c) 4VA and (d)  $6V_4Mo_2A$ .

*Mo Oxide Catalysts.* Figures 5.2 (a) y (b) show the Raman spectra of catalysts 2MoA and 4MoA respectively. Both catalysts have Raman bands around  $996\text{cm}^{-1}$  and a broad band ca.  $850\text{ cm}^{-1}$ . The band at  $996\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the

Mo=O stretching mode of the mono-oxo molybdenum oxide surface species (3) and the broad band at ca.  $850\text{ cm}^{-1}$  is due to the Mo-O-Mo stretching mode, indicating the presence surface bidimensional polymolybdate species. Catalyst 4MoA exhibits weak bands at  $990$  and  $820\text{ cm}^{-1}$ , which are due to the presence of  $\alpha$ - $MoO_3$  aggregates which coexist with the molybdenum oxide surface species. The broad band around  $850\text{ cm}^{-1}$  is slightly weaker in this catalyst suggesting a rearrangement of the Mo species associated to the formation of the  $\alpha$ - $MoO_3$  crystallites which causes the dispersed Mo oxide species to possess a lower degree of polymerization. Taking into account that the Raman cross-section of  $\alpha$ - $MoO_3$  is very high, it is reasonable to suppose that most of the Mo must be in the form of dispersed surface oxide species,  $MoO_x$ .

*V Oxide Catalysts.* The Raman spectrum of 4VA (Figure 5.2 (c)) shows Raman bands at  $\sim 1025\text{ cm}^{-1}$  and ca.  $800\text{ cm}^{-1}$  (broad band); both these bands are typical of isolated and polymeric V oxide surface species respectively; the first band is due to the V=O bond stretching mode and the second is due to the V-O-V bond stretching mode (3).

*Mixed Mo-V Oxide Catalysts.* Figure 5.2 (d) represents the Raman spectrum of this mixed catalyst.  $6V_4Mo_2A$  exhibits bands at  $1025\text{ cm}^{-1}$  and  $996\text{ cm}^{-1}$  which respectively correspond to the V=O and Mo=O bonds of isolated  $VO_x$  and  $MoO_x$  species; this suggests that there is no structural interaction between these surface vanadia and molybdena species. A broad band ca.  $900\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  characteristic of polymeric  $VO_x$  and  $MoO_x$  species is also observed. This band is more intense in the Raman spectra of 2MoA and 4VA, suggesting that the polymerization degree rises, consistent with the higher surface density of the supported phase. Table 5.3 compares the results obtained by both characterization techniques: Raman spectroscopy and XRD.

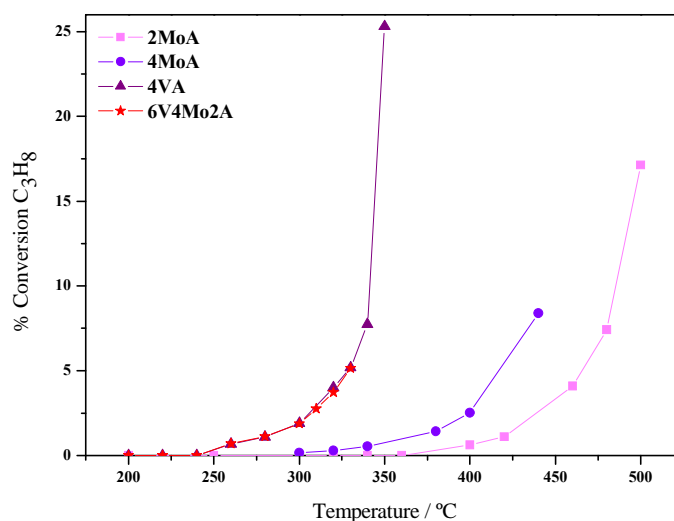
**Table 5.3.** Phases detected by XRD and Raman spectroscopy in catalysts 2MoA, 4MoA, 4VA and 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A.

Series	Catalyst	XRD	Raman
<b>MoVA-I</b>	2MoA-I	Crystallites not observed	MoO <sub>x</sub>
	4MoA-I	Crystallites not observed	MoO <sub>x</sub> +MoO <sub>3</sub> (traces)
	4VA-I	Crystallites not observed	VO <sub>x</sub>
	6V <sub>4</sub> Mo <sub>2</sub> A-I	Crystallites not observed	MoO <sub>x</sub> + VO <sub>x</sub>

### **5.2.1.2. Catalytic Activity Measurements for Propane ODH**

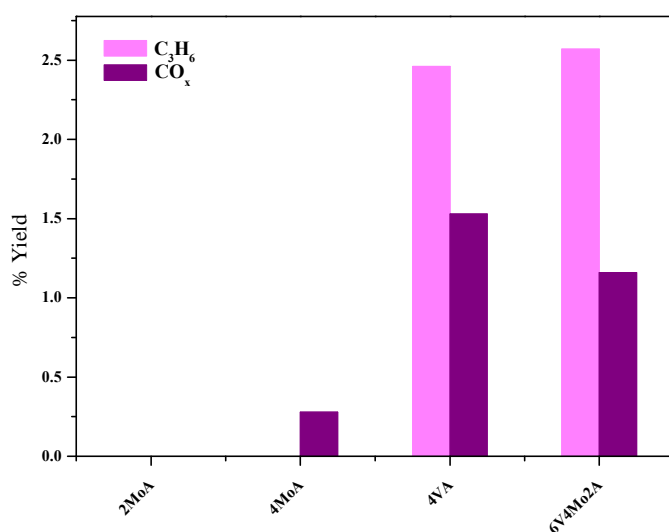
Catalytic activity measurement were carried out for propane ODH with catalysts 2MoA, 4MoA, 4VA, 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A using a gas feed with molar proportion C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/He = 1/1/8.

Figure 5.3 shows the propane conversion values as a function of the reaction temperature for the four catalysts: 2MoA, 4MoA, 4VA and 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A. Catalyst 2MoA is the least active catalyst since not only because Mo oxide species are less active in ODH than V oxide species, but also because it is the catalyst with the lowest Mo oxide loading. 4VA is more active than 4MoA even though they both possess the same oxide loading. The mixed catalyst 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A is practically as active as 4VA, which has the same loading in V oxide.



**Figure 5.3.** Propane conversion *versus* temperature for catalysts 2MoA, 4MoA, 4VA and 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A. (Reaction conditions: 300 mg catalyst; total flow: 90 ml/min; molar ratio C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>:He = 1:1:8)

Figure 5.4 presents the propene and CO<sub>x</sub> yield values for these catalysts at 320 °C. At this temperature, the molybdena catalysts, 2MoA and 4MoA show no propene formation. The vanadia catalyst, 4VA shows propene formation but it also gives a certain yield to CO<sub>x</sub> species. It is interesting to point out that the mixed catalyst 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A, that possess the same V content as 4VA, shows a higher yield to propene and a lower yield to CO<sub>x</sub> than 4VA. Table 5.4 lists the propene/CO<sub>x</sub> yield ratios at 320 °C.



**Figure 5.4.** Propene and CO<sub>x</sub> yield values at 320 °C with catalysts 2MoA, 4MoA, 4VA and 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A. (Reaction conditions: 300 mg catalyst; total flow: 90 ml/min; molar ratio C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>:He = 1:1:8)

**Table 5.4.** Propene/ CO<sub>x</sub> yield ratios at 320°C in the propane ODH reaction. (Reaction conditions: 300 mg catalyst; total flow: 90 ml/min; molar ratio C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>:He = 1:1:8)

Catalyst	Propene/CO <sub>x</sub> @ 320°C
2MoA	0/0
4MoA	0
4VA	1.6
6V <sub>4</sub> Mo <sub>2</sub> A	2.2

### *5.2.2. Discussion*

None of the catalysts show crystallites in their structure, which is not surprising since they all have total oxide loadings that are below the monolayer coverage. The mixed catalyst, 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A, has a total oxide loading which is very near the monolayer coverage, since the Mo and the V loadings are equivalent to half the monolayer loading for each of these oxides (Mo monolayer is achieved with 4.6 atoms/nm<sup>2</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V monolayer is achieved with 7.3 atoms/nm<sup>2</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). In this mixed catalyst, it seems that the Mo and V surface oxide coexist without having any structural influence on each other. Therefore these oxides simply share the support surface, which eventually leads to a higher degree of polymerization of these species. Therefore, the total activity of the system should be a linear combination of the activity of each component.

The mixed catalyst 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A shows an ODH activity very similar to that of 4VA (Figure 5.3). 4VA is much more active than 2MoA and therefore it is reasonable to state that it is mostly the V oxide that contributes to the activity of 6V<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>A, while the contribution of the Mo oxide species is insignificant. As to the propene selectivity, the mixed catalyst shows a higher selectivity than 4VA due to the contribution of the Mo species. The lower selectivity of 2MoA does not seem to be inherent to the molybdenum phase, but to the exposure of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sites. Therefore, the higher propene selectivity of the mixed catalyst compared to 4VA is probably due to the fact that the Mo species cover the non-selective support sites. These results are similar to the ones obtained by Solsona et al. when studying similar systems in ethane ODH. Their investigations indicate that when Mo and V oxides are mixed at loadings below monolayer coverage, TPR results indicate that the reducibility of the mixed catalysts decreases compared to the simple oxide catalysts, and therefore they state that the nature of the Mo and V species changes, nonetheless they do not detect any molybdovanadate phase in the

structure of these catalysts (4). The increase in reducibility can be due to an increase in the extent of polymerization of the supported phases. The higher selectivity observed by Solsona et al. (4) in these systems must also be due to the reasons stated above.

---

### **5.3. Study of the Influence of Different Additives (Co, Cr, Fe, Na, Ni, P, W) in Low Loading Mo Oxide Catalysts**

---

The catalysts which were employed to carry out these studies are:

Low loading simple Mo oxide catalyst: 4MoA.

Mixed Mo+additive catalysts: 5Mo<sub>4</sub>additive<sub>1</sub>A, where additive = Co, Cr, Fe, Na, Ni, P, W.

#### *5.3.1. Results*

##### **5.3.1.1. Structural Characterization of Catalysts**

###### **5.3.1.1.1. BET Specific Surface Area**

Table 5.5 lists the BET specific surface areas in m<sup>2</sup>/g as well as the surface density expressed as n° metal atoms supported per nm<sup>2</sup> of support. The oxide surface density (atoms/nm<sup>2</sup>) was calculated using the BET surface area of the oxide support (alumina). It is observed that the areas of the catalysts of group 5Mo<sub>4</sub>aditivo<sub>1</sub>A are lower than that of 4MoA.

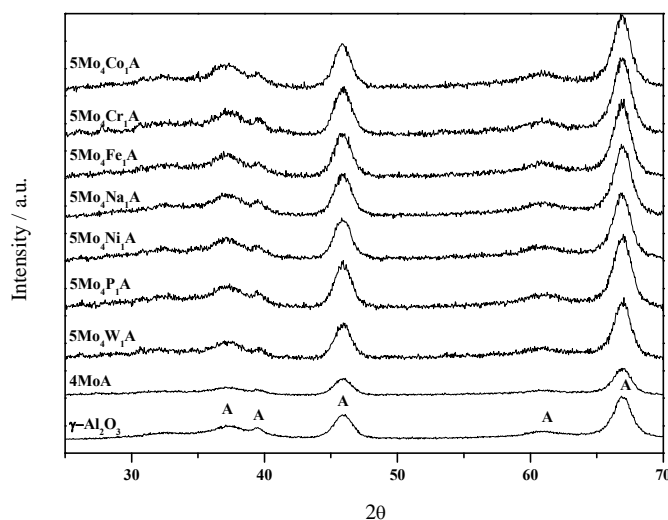


**Table 5.5.** BET surface areas of the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support and of catalysts 4MoA, 5Mo<sub>4</sub>Co<sub>1</sub>A, 5Mo<sub>4</sub>Fe<sub>1</sub>A, Mo<sub>4</sub>Na<sub>1</sub>A, 5Mo<sub>4</sub>Ni<sub>1</sub>A, 5Mo<sub>4</sub>P<sub>1</sub>A and 5Mo<sub>4</sub>W<sub>1</sub>A.

Series	Group	Catalyst	BET specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Surface density (átomos/nm <sup>2</sup> )
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Support			203.0	0
Mo-additive	5additive <sub>1</sub> Mo <sub>4</sub> A	4MoA	142.2	4
		5Mo <sub>4</sub> Co <sub>1</sub> A	111.3	
		5Mo <sub>4</sub> Cr <sub>1</sub> A	132.3	
		5Mo <sub>4</sub> Fe <sub>1</sub> A	133.3	
		5Mo <sub>4</sub> Na <sub>1</sub> A	138.4	5
		5Mo <sub>4</sub> Ni <sub>1</sub> A	135.5	
		5Mo <sub>4</sub> P <sub>1</sub> A	132.6	
		5Mo <sub>4</sub> W <sub>1</sub> A	130.3	

### **5.3.1.1.2. X-Ray Diffraction (DRX)**

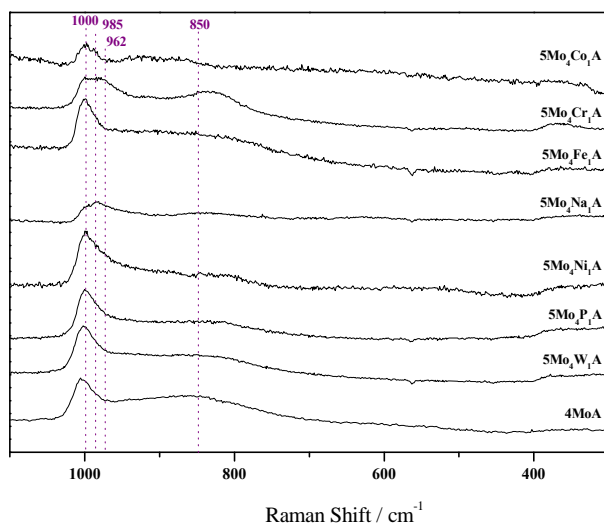
Figure 5.6 shows the diffractograms of the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support and of catalysts 4MoA, 5Co<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A, 5Cr<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A, 5Fe<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A, 5Na<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A, 5Ni<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A, 5P<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A and 5W<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A. none of the catalysts present crystalline phases since their diffractogram only show the broad peaks corresponding to the alumina support; these peaks are marked with A.



**Figure 5.6.** X-ray diffractograms of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support, catalyst 4MoA and catalysts of group 6Mo<sub>4</sub>additive<sub>1</sub>A. Phase identification: (A) soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.3.1.1.3. Raman Spectroscopy

Figure 5.6 shows the Raman spectra of 4MoA and group 5additive<sub>1</sub>Mo<sub>4</sub>A, in dehydrated conditions at 500 °C.



**Figure 5.6.** Raman spectra of catalyst 4MoA and catalysts of group 5Mo<sub>4</sub>additive<sub>1</sub>A.

*Mo without additive.* The Raman spectrum of 4MoA only shows a Raman band at 1000 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the terminal Mo=O bond of the mono-oxo surface Mo oxide species, and a broad Raman band ca. 850 cm<sup>-1</sup> which corresponds to Mo-O-Mo bonds of the polymeric surface oxide species.

*Mo+additive.* The group 5Mo<sub>4</sub>additive<sub>1</sub>A catalysts show similar Raman spectra; the band at 1000 cm<sup>-1</sup> typical of the terminal Mo=O terminal bond of molybdenum oxide mono-oxo surface species remains essentially unaltered. They

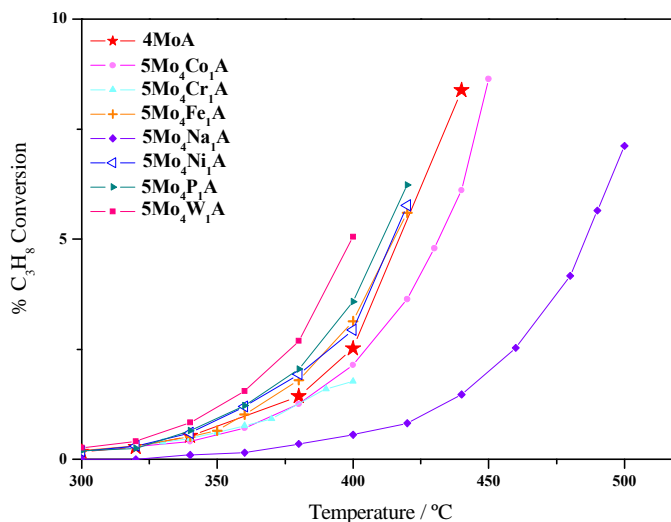
also show the broad band ca.  $850\text{ cm}^{-1}$  due to the polymeric Mo oxide surface species. The Mo=O Raman band of  $5Mo_4Na_1A$ , is shifted from  $100$  to  $980\text{ cm}^{-1}$ . The shift in this band can be due to possible distortions in the structure because of the presence of the Na cations. The intensity of the broad  $850\text{ cm}^{-1}$  band in relation to the  $980\text{ cm}^{-1}$  band decreases compared to the relative intensity of these bands in the Raman spectrum of  $4MoA$ . None of the spectra show Raman bands corresponding to crystalline phases, in line with the absence of crystalline phases observed by XRD. In this series, the total loading does not exceed the monolayer coverage (dispersion limit). Catalyst  $5Mo_4Cr_1A$ , shows also a weak Raman band at  $962\text{ cm}^{-1}$  which is due to the presence of  $Cr_2(MoO_4)_3$  (5); this band is weak and since this phase is not detected by XRD, it must be an incipient phase with a particle size lower than  $4\text{ nm}$ , making it detectable only by the more sensitive characterization technique, i.e. Raman spectroscopy.

### **5.3.1.2. Catalytic Activity Measurements for Propane ODH**

Propane ODH activity measurements were carried out with  $4MoA$  and group  $5Mo_4\text{additive}_1A$  in order to compare the influence of the presence of the additives in this reaction.

Figure 5.7 represents the propane conversion-temperature profiles for these catalysts and it is observed that the presence of additives affects the catalytic behaviour.  $5Mo_4W_1A$  is the most active catalyst and  $5Mo_4Na_1A$  is the least active compared to  $4MoA$ .  $5Mo_4Fe_1A$ ,  $5Mo_4Ni_1A$  and  $5Mo_4P_1A$  also show a moderately superior activity to  $4MoA$  while catalysts  $5Mo_4Co_1A$  and  $5Mo_4Cr_1A$  present a slightly lower activity than  $4MoA$ . At  $400\text{ }^\circ\text{C}$  the total propane conversion decreases in the following order:  $5Mo_4W_1A > 5Mo_4P_1A > 5Mo_4Fe_1A \sim 5Mo_4Ni_1A > 4MoA > 5Mo_4Co_1A > 5Mo_4Cr_1A \gg 5Mo_4Na_1A$ . Some of these additive oxides

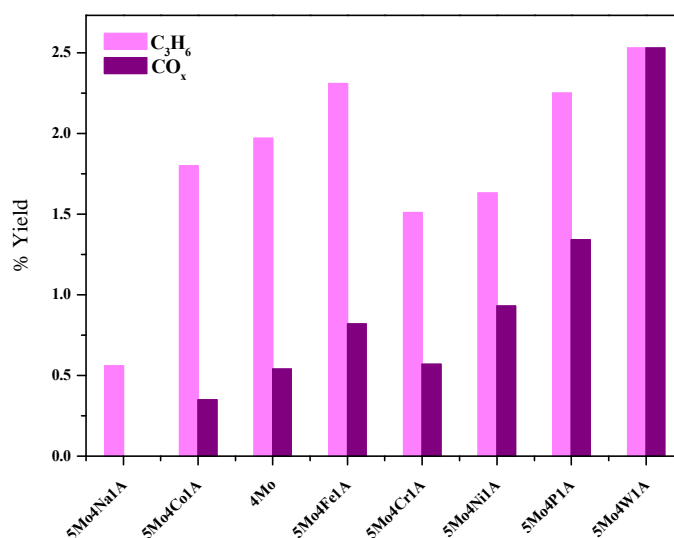
are inactive in propane ODH (W, P, Fe, Ni, Co) (6). However the presence of some of these oxides increase the activity of 4MoA as is the case with W, P, Fe and Ni.



**Figure 5.7.** Propane conversion as a function of reaction temperature for catalyst 4MoA and group 5Mo<sub>4</sub>additive<sub>1</sub>A. (Reaction conditions: 300 mg catalyst; total flow: 90 ml/min; molar ratio C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>:He = 1:1:8)

Figure 5.8 shows the propene and CO<sub>x</sub> yield values of these catalysts (4MoA and group 5Mo<sub>4</sub>additive<sub>1</sub>A) at 400 °C. Table 5.6 shows the propene to CO<sub>x</sub> yield ratios at 400 °C and it shows that the catalysts whose activity with respect to 4MoA rises (Fe<Ni<P<W) are the catalysts that show the smallest propene CO<sub>x</sub> yield ratios. In other words, the additives that cause a rise in 4MoA activity also rise the propene yield in some cases, but they also rise the CO<sub>x</sub> yield. Among the three additives that result in a higher activity, W greatly increases the

$CO_x$  yield, while P and Ni do it to a lesser extent. Co improves the propene/ $CO_x$  yield ratio at 400 °C compared to 4MoA. Cr and Fe have an intermediate effect.



**Figure 5.8.** Propene and  $CO_x$  yields at 400°C for catalyst 4MoA and group 5Mo<sub>4</sub>additive<sub>1</sub>A. (Reaction conditions: 300 mg catalyst; total flow: 90 ml/min; molar ratio  $C_3H_8:O_2:He = 1:1:8$ )

**Table 5.6.** Propene/  $CO_x$  yield ratios at 400°C in propane ODH reaction. (Reaction conditions: 300 mg catalyst; total flow: 90 ml/min; molar ratio  $C_3H_8:O_2:He = 1:1:8$ )

Catalyst	Propene/ $CO_x$ @400°C
5Mo <sub>4</sub> Na <sub>1</sub> A	∞
5Mo <sub>4</sub> Co <sub>1</sub> A	5.2
4MoA	3.6
5Mo <sub>4</sub> Fe <sub>1</sub> A	2.8
5Mo <sub>4</sub> Cr <sub>1</sub> A	2.7
5Mo <sub>4</sub> Ni <sub>1</sub> A	1.8
5Mo <sub>4</sub> P <sub>1</sub> A	1.7
5Mo <sub>4</sub> W <sub>1</sub> A	1

### 5.3.2. Discussion

#### **5.3.2.1. Structure-Activity Relationship in Group 5Mo<sub>4</sub>additive<sub>1</sub>A**

The characterization results (XRD, Raman) indicate that in all the group 5Mo<sub>4</sub>additive<sub>1</sub>A catalysts the bidimensional surface molybdenum VI oxide species (MoO<sub>x</sub>) predominate. The catalytic activity results show that the activity of 4MoA is affected by the presence of the additives. The presence of W, P, Fe and Ni increases the propane conversion, while Na, Co and Cr decrease the catalytic activity. In order to better understand the influence of these additives, they are analyzed as a function of the periodic table group to which they belong.

##### **5.3.2.1.1. Grupo VI Elements: Cr y W**

It has been confirmed that supported chromium oxide does not constitute a selective catalyst in propane dehydrogenation to obtain propene (6). However, alumina-supported chromium oxide forms surface oxide species that give a high activity to combustion in presence of molecular oxygen (ODH). In the present case, it would be expected that the chromium oxide species would contribute to the activity of the molybdenum oxide catalyst, yet with the presence of Cr, the total activity and the propene selectivity both decrease. This must be due to the fact that 5Mo<sub>4</sub>Cr<sub>1</sub>A presents an incipient Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phase (observed by Raman, Figure 5.6) which forms at the expense of the surface chromium oxide species, avoiding the access to these active sites.

Supported tungsten oxide is not an active catalyst in propane ODH (6) since it essentially possesses an acid character and low redox activity. At low loadings, alumina-supported tungsten oxide is mainly constituted of tungsten surface oxide species (7-18) and it is known that the W-O-Al bond formed is very strong (7), justifying the low redox character. The characterization data indicate that the presence of W hardly varies the structure of the molybdenum oxide species that are in the 4MoA catalyst (Raman, Figure 5.6). Therefore, the change in the catalytic behaviour is not due to structural modifications in the molybdenum oxide active sites, but to the tungsten oxide species independently. There are studies which prove that tungsten oxide is a very acid solid (18) and therefore, in the present study it is reasonable to suppose that the presence of W increases the surface acidity of the catalyst, increasing its reactivity to total combustion and decreasing its selectivity to partial oxidation to propene.

#### **5.3.2.1.2. P Additive**

When P is incorporated as an additive to catalyst 4MoA, XRD and Raman do not detect structural modifications in the surface molybdenum oxide species. However it is observed that the effect of P in the activity is similar to that of W: the total activity increases, while the propene/CO<sub>x</sub> yield ratio decreases. Atanasova et al. (19) have studied the process of sequential impregnation in MoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and they have observed the formation of P-OH acid groups in the surface of the alumina support. Since in the present work no mixed Mo-P-Al species are detected in catalyst 5Mo<sub>4</sub>P<sub>1</sub>A, it is reasonable to state that in this catalyst there are also P-OH groups in the surface that act independently of the molybdenum oxide species and contribute to the total activity in propane ODH. Since they are acidic groups, it is not strange that they increase the total activity to total combustion and in this way decrease the selectivity to propene.



### **5.3.2.1.3. Alkaline Elements: Na**

In the case of the Na additive, structural variations are observed in the molybdenum oxide sites. XRD does not detect the formation of crystalline phases when Na is added; Raman spectra do not show new Raman bands, however, the Raman bands corresponding to the surface Mo oxide species are distorted. The terminal Mo=O bond band is shifted from 1000 to 985  $\text{cm}^{-1}$  and the broad Raman band ca. 850  $\text{cm}^{-1}$  becomes less broad and less intense with respect to the band at 985  $\text{cm}^{-1}$ . This indicates that the presence of Na distorts the structure of the surface Mo oxide species and therefore affects the electronic properties of these oxides although it does not vary their dispersion state, which is in line with other Raman results obtained by studies carried out by Abello et al. where a gradual shift to lower frequencies is observed in the Mo=O band as the content in Li additive increases (20), due to structure distortions. The fall in the intensity of the band at 850  $\text{cm}^{-1}$  suggests that the extent of polymerization of the surface oxides decreases, which is consistent with a higher interaction between Mo and Na. This must be associated to the change in the catalytic activity, where the propene selectivity increases at the expense of a lower total activity. A similar effect has been observed in similar systems, where alkaline additives were added to supported molybdenum oxide catalysts. Chen et al. observe that when the alkaline additives Cs, K, Li are added to supported  $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$  catalysts where bidimensional polymolybdate domains dominate, electronic modifications are detected in the  $\text{Mo}^{6+}$  sites by Raman spectroscopy and by X-ray absorption (XANES) (21). In this study they observe that the propane ODH rates decrease the higher the additive content, and the higher the basicity of the alkaline additive. They also observe that with these additives, the propene selectivity rises, and they relate this to the effect that these additives have on the electronic density and on the Lewis acidity of the  $\text{Mo}^{6+}$  sites, since they decrease the adsorption energy of the propene on the active sites that activate the C-H bond of propane and propene.

The predominant effect of the alkaline elements on propene selectivity is due to their effect on the relative rates of the secondary combustion of propene and the primary reactions of propane ODH. Studies carried out by Watson et al. with K/Mo catalysts supported on mixed  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  oxides in propane ODH (22) point out that the incorporation of the alkaline additive K affects the force with which propene is adsorbed on the surface of the catalyst; IR spectroscopy results and TPD profiles reveal that propene desorbs more easily from the catalysts that contain the K additive. Therefore, from this work by Watson et al. and with the results obtained in the present work, it can be stated that the alkaline additive Na behaves in a similar way to the rest of the alkaline elements, modifying the local electronic structure of the active sites of  $\text{MoO}_x$ , making them less redox active, but also more selective to propene formation by making its desorption easier.

#### **5.3.2.1.4. Group VIII Elements: Fe, Co, Ni.**

No structural changes in the molybdenum oxide surface species are appreciated in presence of these additives. However, the propane ODH activity does change.  $5\text{Mo}_4\text{Fe}_1\text{A}$  and  $5\text{Mo}_4\text{Ni}_1\text{A}$  are slightly more active than  $4\text{MoA}$ , although they are also less selective to propene;  $5\text{Mo}_4\text{Co}_1\text{A}$  shows the opposite trend. Since no structural variations are observed in the  $\text{Mo}^{6+}$  sites, these additives must somehow affect the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support, which then affects the catalyst's activity. Previous studies prove that the oxides of the metals of Group VIII,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ , incorporate inside the defects of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface forming a solid solution with the alumina support (23, 24) forming spinel type surface species which are absorbed in the sub-surface region of the support. This high affinity for the support can influence the nature of the support, and indirectly, affect the active site for propane ODH. In particular, Co decreases the BET surface area more than the other additives.

Therefore, from the above, it is observed that the additives employed can influence the activity in four ways: i) without affecting the structure of the surface Mo oxide species nor of the support, but by increasing the surface acidity (additives W and P); ii) interacting with the surface Mo oxide species by forming an incipient mixed phase and therefore varying their nature, reactivity and dispersion state (additive Cr); iii) interacting with the Mo oxide surface species, changing their electronic structure and polymerization degree without changing the dispersion state (additive Na); iv) without structurally interacting with the surface Mo oxide species, but influencing the structure of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support and changing therefore the total activity (additives Fe, Co, Ni).

These results suggest that the acidic additives (such as W and P) favour the activity towards total combustion at the expense of lower propene selectivity and consequently a lower propene yield. The Cr additive forms a mixed phase with the molybdenum oxide, decreasing selectivity and yield to propene. The additives Fe, Co and Ni are a type of additive that affect the structure of the support and the activity results obtained in this work show that concretely Fe and Ni improve the propane conversion, without decreasing markedly the selectivity to propene; this makes it interesting to focus future work on additives that modify the nature of the support.

---

## 5.4. Conclusions

---

\* Below monolayer coverage, no interaction or synergy is observed between the supported Mo and V oxides. Each oxide contributes independently to the propane ODH activity. An improvement in propene selectivity is observed, and this is attributed to the lower exposure of the acidic sites of the alumina support, which are covered by the molybdenum oxide species.

\* In the catalysts of group 5Mo<sub>4</sub>additive<sub>1</sub>A, the acidic additives, P and W don't affect the structure of the Mo surface oxides, but they affect the catalytic behaviour by contributing to the activity with their acidic character.

\* The alkaline additive Na modifies the electronic structure of the surface Mo oxide species, but it does not vary their dispersion state, so that the distortions that the presence of Na produces cause the active sites to be less redox-active, but more selective to the formation of propene.

\* The additive Cr structurally coordinates with the Mo oxide species, forming a mixed phase that affects the activity in propane ODH causing lower conversions and selectivities.

\* The additives Fe, Co, Ni, don't affect the structure of the surface Mo oxide species, but they do influence the nature of the support and consequently, the activity in propane ODH, proving therefore that the nature of the support is an important factor in catalytic activity and that it must be evaluated when designing these catalysts.

---

## References

---

1. K. Chen, S. Xie, A. T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 198 (2001) 232.
2. H. Hu, S.R. Bare, I. E. Wachs, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 2793.
3. M. A. Bañares, I. E. Wachs, J. Raman Spectrosc. 33 (2002) 259.
4. B. Solsona, A. Dejoz, T. Garcia, P. Concepción, J. M. Lopez Nieto, M. I. Vazquez, M. T. Navarro, Catal. Tod. 117 (2006) 228.
5. P. Forzatti, C.M. Mari, P. Villa, Mat. Res. Bull. 22 (1978) 1593.
6. B. Mitra, I. E. Wachs, G. Deo, J. Catal. 240 (2006) 151.
7. R. Thomas, F. P. J. M. Kerkhof, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. deBeer, J. Catal. 61 (1980) 559.
8. P. Tittarelli, A. Iannibello, P. L. Villa, J. Solid state Chem. 37 (1981) 95.
9. S. S. Chan, I. E. Wachs, L. L. Murrell, L. Wang, W. K. Hall, J. Phys. Chem. 88 (1984) 5831.
10. L. Salvati, L. E. Makovsky, J. M. Stencel, F. R. Brown, D. M. Hercules, J. Phys. Chem. 85 (1981) 3700.
11. P. Biloen, G. Pott, J. Catal. 30 (1973) 169
12. S. Djerad, L. Tifouti, M. Crocoll, W. Weisweiler, J. Mol. Catal. A Chem. 208 (2004) 257.
13. J. A. Horsley, I. E. Wachs, J. M. Brown, G. H. Via, F. D. Hardcastle, J. Phys. Chem. 91 (1987) 4014.
14. M. M. Ostromecki, L. J. Burcham, I. E. Wachs, J. Mol. Catal. A Chem. 132 (1998) 59.
15. L. H. Gielgens, M. G. H. Vankampen, M. M. Broek, R. Vanhardeveld, V. Ponec, J. Catal. 154 (1995) 201.
16. J. Macht, C. D. Baertsch, M. M. Lozano, S. L. Soled, Y. Wang, E. Iglesia, J. Catal. 227 (2004) 479.
17. I. E. Wachs, Catal. Tod. 27 (1996) 437.

18. D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 630.
19. P. Atanasova, J. Uchytel, M. Kraus, T. Halachev, Appl. Catal. 65 (1990) 53.
20. M. C. Abello, M. F. Gomez, M. Casella, O. Ferretti, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, Appl. Catal. A: Gen. 251 (2003) 435.
21. K. Chen, S. Xie, A. T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 195 (2000) 244.
22. R. B. Watson, U. S. Ozkan, J. Catal. 191 (2000) 12.
23. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, J. Mol. Cat., 77 (1992) 29.
24. M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, G. Deo, I. E. Wachs, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92 (1996) 3259.

---

**ABSTRACT**

---

In order to understand the influence of phosphorous as an additive in alumina supported chromium oxide catalysts, in this chapter alumina supported chromium oxide catalysts were prepared with different loading, with and without P. These catalysts were characterized and studied in propane ODH. To reach a better understanding of the catalytic behaviour and the deactivation process, Raman.GC Operando experiments were carried out. It was observed that phosphorous addition reduced the total propane conversion by reducing the production of  $\text{CO}_x$ ; but the presence of P also increases the selectivity to propene. The incorporation of phosphorous affects the structure of the chromium oxide species without forming new mixed phases. The surface interaction between the surface chromium oxide species and phosphorous weakens the  $\text{Cr}=\text{O}$  bond and retards the aggregation of surface chromia species as  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  during reaction in ca. 170 °C.

---

## **6.1. Introduction**

---

The previous chapters studied Mo oxide, with and without additives, as well as V oxide catalysts. Another important metal oxide in propane ODH is chromium oxide. Many investigations have been carried out with this type of catalyst in propane conversion reactions, where the influence of the total oxide loading, the support and additives were studied, as commented in Chapter 1. When alumina-supported chromium oxide catalysts are used under cycling of severe oxidizing and reducing conditions over a period of years in industrial conditions over a period of years in industrial operations, they deactivate through the formation of solid solutions of chromia-alumina; however the deactivation process is not clear. Studies have been carried out by Puurunen et al. (1) to further understand the deactivation process and they have reached the conclusion that catalytically inactive, alumina incorporated Cr<sup>3+</sup> species are formed in chromia/alumina catalysts through two processes: i) entrapment of Cr<sup>3+</sup> ions inside the alumina support through sintering of the alumina support, and ii) by migration of Cr<sup>3+</sup> ions into the alumina support.

Not many studies have been carried out regarding the influence of additives in the deactivation of these supported chromia catalysts. P is known to reduce the redox activity of these catalysts, but there are no concluding studies about its influence on the selectivity and the deactivation process in these catalysts. In this context, this chapter focuses on the study of the influence of P on these two factors in the case of chromium oxide catalysts supported on alumina. To achieve this, chromia catalysts with different loadings, with and without P, were characterized and their activity was compared in propane ODH reaction. To reach a better understanding of the catalysts' behaviour and the deactivation



process, Raman-GC Operando studies were also carried out. The catalysts which are studied in this chapter are listed in Table 6.1.

**Table 6.1.** CrPA series catalysts.

Series	Group	Catalyst	Support	Cr and P loading	
				(Cr + P)*	Cr:P
CrPA	Simple Oxide Catalysts; xCrA	3CrA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	1:0
		6CrA		6	1:0
		12CrA		12	1:0
		24CrA		24	1:0
	Cr-P Mixed Catalysts total loading= variable Cr:P = constant = 1; xCrPA	6CrPA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	1:1
		12CrPA		12	1:1
		24CrPA		24	1:1

\* atoms/nm<sup>2</sup> of support

---

## **6.2. Study of Influence of P Incorporation in Supported Chromium Oxide Catalysts**

---

In order to study the effect of the addition of P in the supported chromia catalysts, the characterization and ODH activity measurements were carried out with the group of simple chromium oxide catalysts (xCrA) and mixed catalysts (xCrPA) with different total loadings and a constant Cr:P atomic ratio.

### *6.2.1. Results*

#### **6.2.1.1. Structural Characterization of Catalysts**

##### **6.2.1.1.1 BET Specific Surface Area**

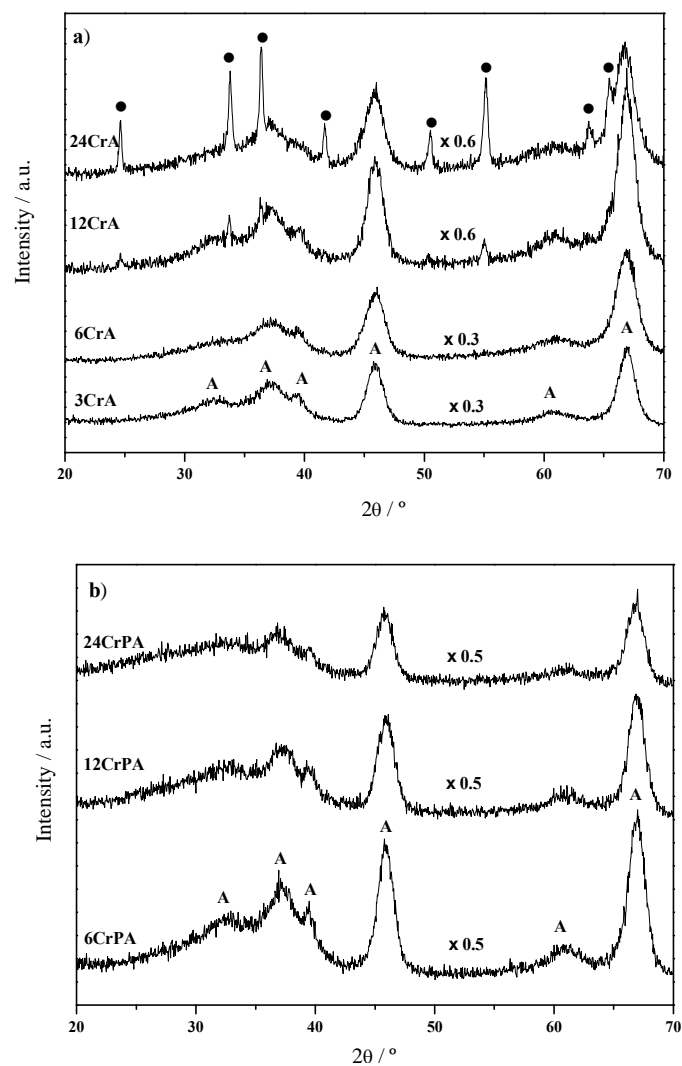
Table 6.2 shows the BET specific surface areas of the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support and of the catalysts studied in this section. It is observed that the specific surface area decreases with loading, which has been attributed to plugging of the pores (2). However it is interesting to point out that in the P-doped catalysts the specific surface area decreases to a lower extent and these catalysts present higher surface areas than the simple chromia catalysts which have the same Cr loading.

**Table 6.2.** BET specific surface area of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support and simple oxide catalysts (xCrA): 3CrA, 6CrA, 12CrA; and mixed Cr-P catalysts (xCrPA): 6CrPA, 12CrPA, 24CrPA.

Series	Group	Catalyst	BET Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Surface Density (atoms/nm <sup>2</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-	164	0
CrPA	Simple Oxide Catalysts; xCrA	3CrA	158	3
		6CrA	129	6
		12CrA	123	12
		24CrA	121	24
	Cr-P Mixed Catalysts total loading= variable Cr:P = constant = 1; xCrPA	6CrPA	152	3+3
		12CrPA	148	6+6
		24CrPA	141	12+12

#### **6.2.1.1.2. X-Ray Diffraction (DRX)**

Figure 6.1 shows the X-ray diffractograms of the catalysts of groups xCrA and xCrPA. In all the diffractograms, the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diffraction lines are visible and are indicated with A. These peaks are broad and indicate that the support is amorphous.

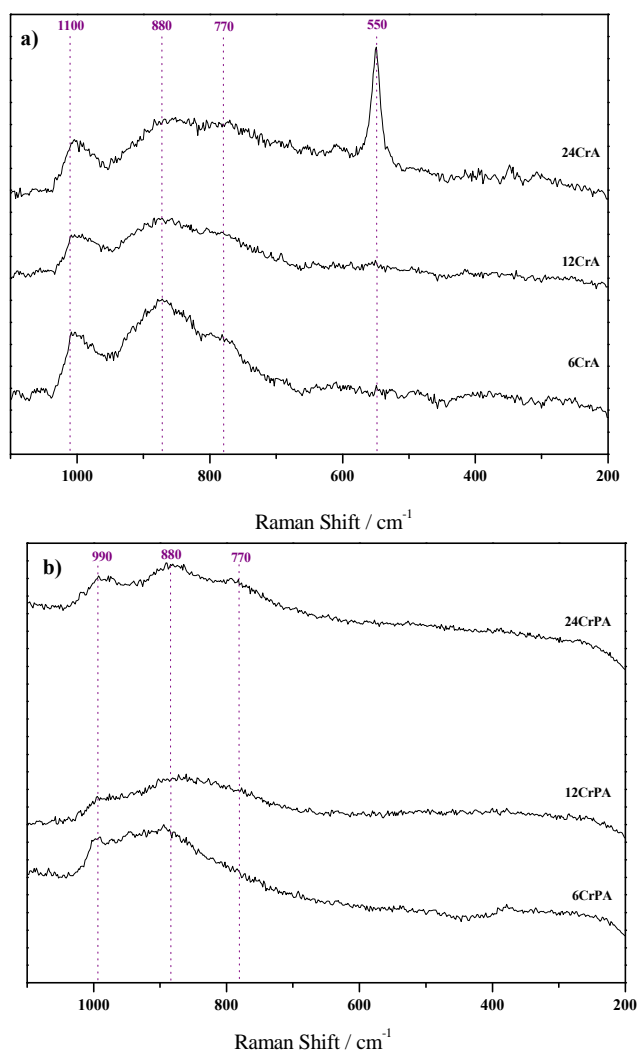


**Figure 6.1.** X-ray diffractograms of catalysts of groups (a) xCrA and (b) xCrPA. Phase identification: (●) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 84-313); (A)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support.

The xCrA catalysts (Figure 6.1(a)) show the diffraction pattern of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  at low loadings (3CrA, 6CrA). As the loading increases, in 12CrA very weak signals of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (JCPDS 84-313) are visible. Catalyst 24CrA shows diffraction lines of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  as well as  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . All of the xCrPA catalysts (Figure 6.1(b)) exhibit only the diffraction pattern of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; no crystalline phases ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  or Cr-P-O mixed phases) are detected. The diffraction lines of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  weaken with total loading, which may be due to the dilution effect of the alumina.

#### **6.2.1.1.3. Raman Spectroscopy**

Figure 6.2(a) shows the Raman spectra of dehydrated (at 200 °C) undoped Cr oxide on alumina (xCrA) en estado deshidratado a 200°C; 6CrA y 12CrA exhibit Raman bands near 1010, 880 y 770  $\text{cm}^{-1}$ , characteristic of the surface terminal Cr=O bond and the surface monomeric and polymeric surface chromate species respectively. These bands are sensitive to hydration and therefore do not belong to crystalline phases. The sample with a higher loading, 24CrA, shows a Raman band at 550  $\text{cm}^{-1}$ , which is not sensitive to hydration; this is indicative of presence of crystalline  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

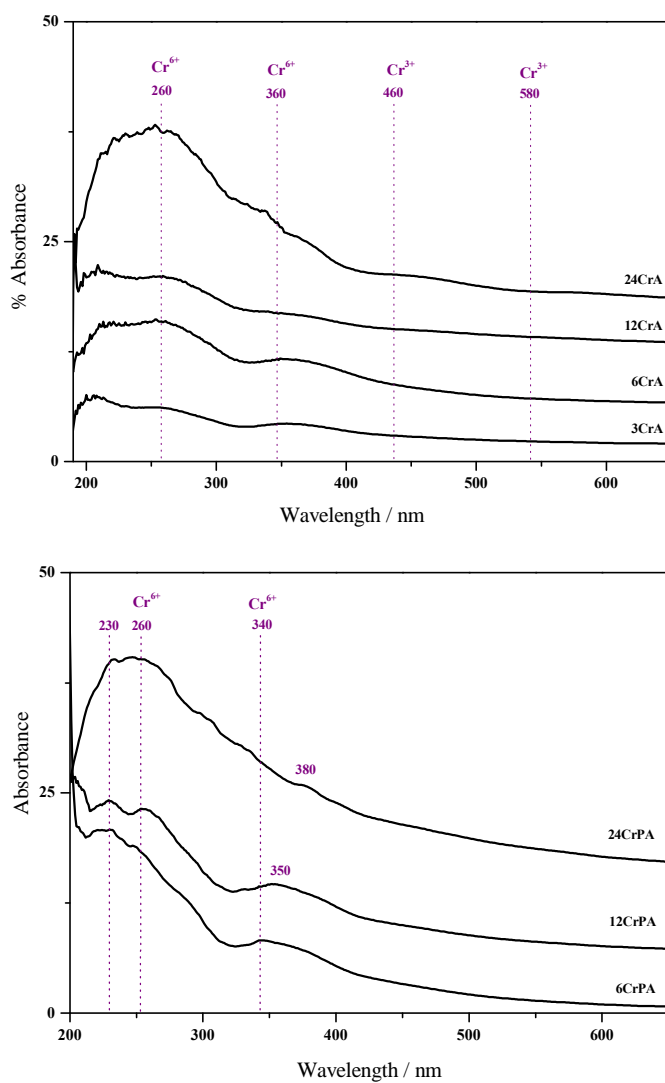


**Figure 6.2.** Raman Spectra of catalysts of groups (a) xCrA and (b) xCrPA.

The Raman spectra of the P-doped chromium oxide catalysts on alumina (xCrPA) are shown in Figure 6.2 (b). The Raman bands of this group of catalysts are analogous to those of the low loading xCrA catalysts, indicating that in this group of catalysts only isolated and polymeric surface chromium oxide species are present. The presence of P shifts the Raman band at  $1010\text{ cm}^{-1}$  (Cr=O) to  $992\text{ cm}^{-1}$  indicating that this bond weakens and thus this underlines an interaction between surface chromium oxide species and phosphorous, however this does not lead to bulk Cr-P-O phases.

#### **6.2.1.1.4. UV-Vis DRS**

The spectra of the undoped and P-doped chromia catalysts are shown in Figure 6.3 ((a) and (b)). In the undoped catalysts (xCrA), bands at 260 and 360 nm are observed and their intensity increases as the total Cr oxide loading increases. There are also weak bands present at 460 and 580 nm, which start to be visible in the higher loading catalysts, i.e. 12CrA and 24CrA. The bands at 260 and 360 nm have been attributed to the tetrahedral transitions in the  $\text{Cr}^{6+}$  species,  ${}^1\text{T}_2 \leftarrow {}^1\text{A}_1$  ( $1\text{t}_1 \rightarrow 7\text{t}_2$  y  $6\text{t}_2 \rightarrow 2\text{e}$ ) and  ${}^1\text{T}_2 \leftarrow {}^1\text{A}_1$  ( $1\text{t}_1 \rightarrow 2\text{e}$ ) respectively (3-6). The bands at 460 and 580 nm have been assigned to  ${}^4\text{T}_{2\text{g}}$  and  ${}^4\text{T}_{1\text{g}} \leftarrow {}^4\text{A}_{2\text{g}}$  transitions, typical of  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (7). The increase in the intensity of the band at 260 nm is due to a charge transfer band of  $\text{Cr}^{3+}$  which overlaps the  $\text{Cr}^{6+}$  signal. Therefore UV-Vis indicates that at low loadings  $\text{Cr}^{6+}$  species are present, and when the loading increases,  $\text{Cr}^{3+}$  with octahedral transitions gradually appear, due to the presence of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  species.



**Figure 6.3.** UV-Vis spectra of catalysts of groups (a) xCrA and (b) xCrPA.



The spectra of the P-doped catalysts also show absorption bands at 260 and 360 nm, however, as the loading increases, the intensity of the band at 260 nm increases, while the band at 340 nm shifts to higher wavelengths. At low loadings there is also a band at 230 nm, its intensity decreases with respect to the intensity of the band at 260 nm as the loading increases. This band at 230 nm and the shift of the band at 340 nm must be due to the presence of  $\text{Cr}^{6+}$  species with a distorted tetrahedral symmetry due to a loss in the symmetry of the species due to the presence of P, while the band at 260 nm probably corresponds to the charge transfer of  $\text{Cr}^{3+}$  species that do not belong to  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  structures.

#### **6.2.1.1.5. X-Ray Photoelectron Spectroscopy**

Table 6.3 illustrates the XPS characterization data of 3CrA, 6CrPA, 12CrPA and 24CrPA. The binding energies of the principal peaks are summarized for Al 2p, Cr 2p<sub>2/3</sub> and P 2p. The XPS experimental curves were fitted to a combination of Lorentzian and Gaussian curves. The core level of Cr 2p is centered at 577.3 and 580 eV, typical of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  species respectively, surrounded by oxygen species. The P 2p peak is centered at 134.3 eV, characteristic of  $\text{P}^{5+}$  ions in oxygen environment. The coexistence of Cr and P at the surface does not have a clear effect on the binding energy values, as can be seen by comparing the data of 3CrA and 6CrPA, which have the same content in Cr.

**Table 6.3.** Binding energies (eV) of core electrons (Al2p, Cr2p<sub>3/2</sub>, O2s) of Cr-P simples and surface atomic ratios of catalysts 3CrA, 6CrPA, 12CrPA and 24CrPA.

Catalyst	Al2p	Cr2p <sub>3/2</sub>	P2p	O2s	Cr/Al at	P/Al at	Cr/P at
3CrA	74.6	577.5 (28) 580.0 (72)	-	531.4	0.087	-	-
6CrPA	74.6	577.3 (28) 580.0 (72)	134.2	531.4	0.099	0.07	1.41
12CrPA	74.6	577.4 (45) 580.1 (55)	134.3	531.6	0.141	0.105	1.34
24CrPA	74.6	577.3 (51) 580.0 (49)	134.3	531.5	0.228	0.31	0.74

Chromium is present in two oxidation states: Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>6+</sup>. The total amount of Cr detected in the surface of the catalyst grows linearly with the total oxide loading, as can be observed from the Cr/Al atomic ratio on Table 6.3. This suggests that the chromium shows a good dispersion at all loadings. However it is also observed that as the Cr loading increases, the distribution of the Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>6+</sup> species also changes, giving higher Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>6+</sup> intensity ratio values. At low loadings, the presence of Cr<sup>6+</sup> predominates (3CrA and 6CrPA) and at higher loadings (12CrPA and 24CrPA), Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>6+</sup> approximates 1. These results are similar to results obtained by other authors who worked with similar supported Cr oxide systems (8).

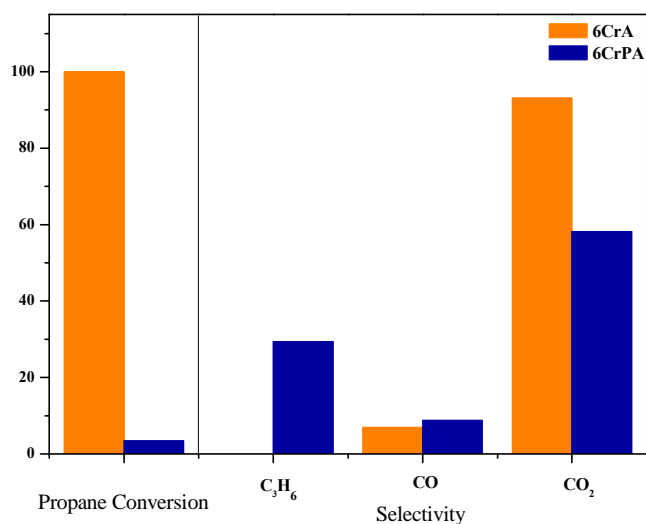
It is also observed that the Cr/P atomic ratio decreases as the total loading increases, despite the fact that the bulk Cr:P atomic ratios remain constant in these catalysts. This indicates that as the loading increases, in the surface there is a segregation of the P species and a loss of Cr species.

### 6.2.1.2. Catalytic Activity Measurements for Propane ODH

Some of these catalysts were tested in the propane ODH reaction; these catalysts were 6CrA and 12CrPA. Both these catalysts have the same content in Cr oxide (6 Cr atoms /nm<sup>2</sup> of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), with the difference that one of them also contains an equivalent amount of P oxide. In this way, the effect of P on the catalyst activity can be studied. Table 6.4 and Figure 6.4 show the activity results obtained. It is observed that 6CrA is only active to total combustion, while the addition of P in 12CrPA modifies the activity, making the catalyst more selective to propene formation for a given conversion.

**Table 6.4.** Activity results for catalysts 6CrA and 12CrPA at 250°C and 300 °C respectively. (*Reaction conditions: 300 mg catalyst; total flow: 90 ml/min; molar ratio C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>:He = 1:12:8*)

Catalyst	% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Conversion	% Selectivity		
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
6CrA	100	6.9	93.1	0
12CrPA	3.4	8.8	58.2	29.4

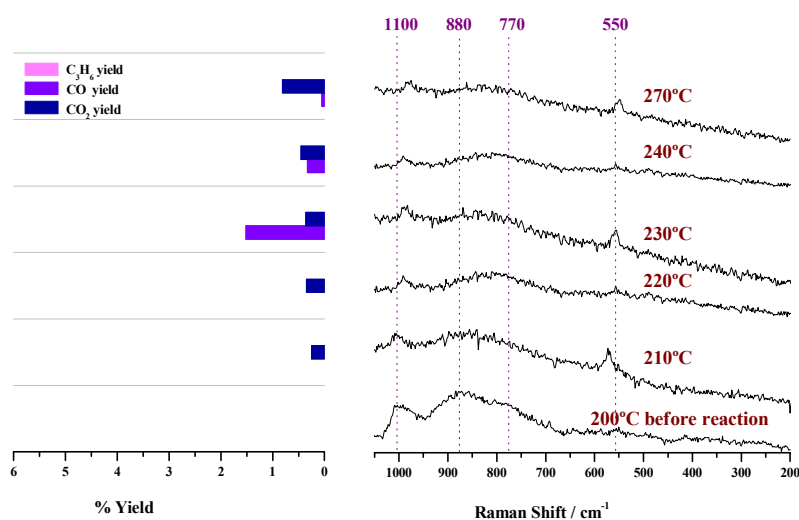


**Figure 6.4.** Total conversion and selectivity values (propene, CO and CO<sub>2</sub>) for catalysts 6CrA and 12CrPA at 250°C and 300°C respectively. (Reaction conditions: 300 mg catalyst; total flow: 90 ml/min; molar ratio C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>:He = 1:12:8)

### **Raman-GC Operando Experiments**

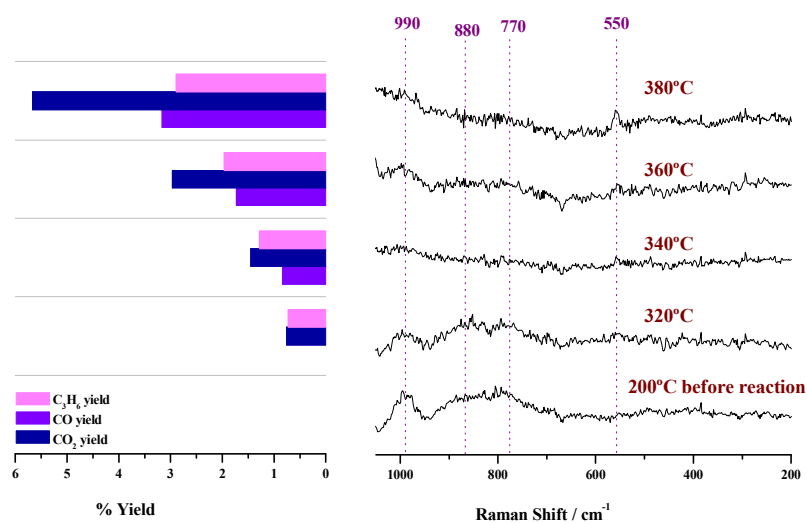
Raman-GC Operando experiments were carried out with 12CrA and 24CrPA and the results are represented in Figures 6.5 and 6.6. The right panel of these figures shows the Raman spectra that were obtained during the catalytic reaction; the left panel shows the activity results (yield values) obtained simultaneously to the Raman spectra.

12CrA (Figure 6.5), presents Raman bands at 1010, 880 y 770  $\text{cm}^{-1}$  typical of surface chromium oxide species before reaction, and these bands become very weak and are hardly seen at 210 °C in reaction conditions. At this same temperature, a new band appears at  $\sim 550\text{cm}^{-1}$  indicating the formation of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  species during reaction.



**Figure 6.5.** Raman-GC Operando study with 12CrA. (Reaction conditions: 200 mg catalyst; total flow: 60 ml/min; molar ratio  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{He} = 1:1:8$ )

The Raman-GC Operando results obtained with catalyst 24CrPA are shown in Figure 6.6. The Raman spectra are qualitatively similar to those obtained with 12CrA, however the Raman band at 550 cm<sup>-1</sup> corresponding to Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aggregates is obtained at a higher temperature: 380 °C. In other words, the segregation of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> species requires a temperature 170 °C higher than in the case of the catalyst without P, 12CrA. Therefore, it seems that the presence of P stabilizes the chromium oxide dispersed species.



**Figure 6.6.** Raman-GC Operando study with catalyst 24CrPA. (Reaction conditions: 200 mg catalyst; total flow: 60 ml/min; molar ratio C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>:He = 1:1:8)

### 6.2.2. Discussion

Previous studies have proved that oxidized chromia/alumina catalysts contain chromium in oxidation states  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  (9 and references within). It is known that the nature of the Cr species that are formed when Cr oxide is deposited on a support depend on various factors such as the nature of the support, the Cr oxide loading, the extent of hydration of the catalyst (3, 10-16). In the present study, it is observed that the presence of an additive such as P can also affect the structure and distribution of the Cr species that are present in the supported catalyst.

#### **6.2.2.1. Structure of Catalysts without P (xCrA)**

The Raman spectra of the group xCrA catalysts indicate that the low loading catalysts (3CrA and 6CrA) present Cr oxide species that are present on the surface of the support as amorphous surface oxide species, showing a variable degree of polymerization, as can be observed by the presence of bands at  $1010\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Cr}=\text{O}$ ),  $890\text{cm}^{-1}$  y  $770\text{cm}^{-1}$  (corresponding the polymeric surface species). In the catalysts with higher loadings, the band at  $550\text{cm}^{-1}$ , typical of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aggregates is also present; this band is very weak in 12CrA and its intensity grows in 24CrA. This is indicative that the dispersion limit has been reached. These trends are also observed by XRD, where 3CrA and 6CrA only broad alumina peaks are seen; in 12CrA weak  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lines are detected, and these lines become more intense in 24CrA. It is interesting to point out that the crystalline phase,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , is not the highest oxidation state of Cr, as is the case with supported V, Mo and W. This is because, under these conditions, the  $\text{Cr}^{6+}$  oxide,  $\text{CrO}_3$ , is not stable and it reorganizes to form  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aggregates which constitute the more stable structure (8). The DRS UV-Vis results indicate that at low loadings (3CrA and 6CrA) the

Cr oxide surface species are present as Cr<sup>6+</sup> species, while Cr<sup>3+</sup> bands corresponding to Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> species become visible as the loading rises (12CrA and 24CrA). Therefore, at low loadings, before reaching the monolayer loading, the predominant species are surface Cr oxides with 6+ oxidation state; these species are anchored to the surface of the alumina support through Al-O-Cr bridging bonds forming isolated and polymeric species with a tetrahedral symmetry. These results are in line with previous studies carried out in analogous systems (8, 17, 18).

#### **6.2.2.2. Structure of Catalysts with P (xCrPA)**

The scenario changes when P is incorporated in the chromia catalysts. The Raman spectra of group xCrPA show that the Raman band that corresponds to the Cr=O bond (which appears at 1010 cm<sup>-1</sup> in group xCrA) shifts to lower frequencies, from 1010 to 990 cm<sup>-1</sup>, in other words, the presence of P weakens the Cr=O double bond. This effect proves that the P additive interacts with the surface Cr oxide species. The band at 770 cm<sup>-1</sup>, associated to O-Cr-O vibrations also disappears, suggesting that the polymerization or aggregation degree decreases in the presence of P. However, no Raman bands corresponding to mixed Cr-P-O phases are observed; this is corroborated by XRD data where no mixed Cr-P-O phase diffraction patterns are observed. The DRS UV-Vis spectra show bands around 230, 260 and 350-380 nm. The bands at 230 and 350-380 nm are similar to the bands corresponding to Cr<sup>6+</sup> species but they are shifted probably due to the presence of distortions in the symmetry of the structure of these species due to the presence of P. It is known that around 260 nm there is a charge transfer band of Cr<sup>3+</sup> species. Although in these samples no Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is detected, the XPS data detect the presence of Cr<sup>3+</sup>. The intensity of this band at 260 nm rises with respect to the band at 230 nm as the total loading increases, in the same way as the atomic



$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  ratio obtained by XPS rises with loading, therefore, it is reasonable to suppose that the band at 260 nm must correspond to  $\text{Cr}^{3+}$  species other than  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

It is important to note that none of the xCrPA catalysts present the Raman band at  $550\text{ cm}^{-1}$  typical of crystalline  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; the diffraction lines of this species are not visible in their diffractograms either and the UV-Vis spectra of these doped catalysts also indicate the absence of  $\text{Cr}^{3+}$  bands belonging to  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  species. In group xCrA it is observed that the dispersion limit is reached in 12CrA, however, when this catalyst is compared to 24CrPA, it is observed that although the latter contains the same number of Cr atoms  $/\text{nm}^2$ , it shows an absence of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  species (XRD, Raman, UV-Vis), and therefore it is reasonable to state that the inclusion of P retards the segregation of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aggregates.

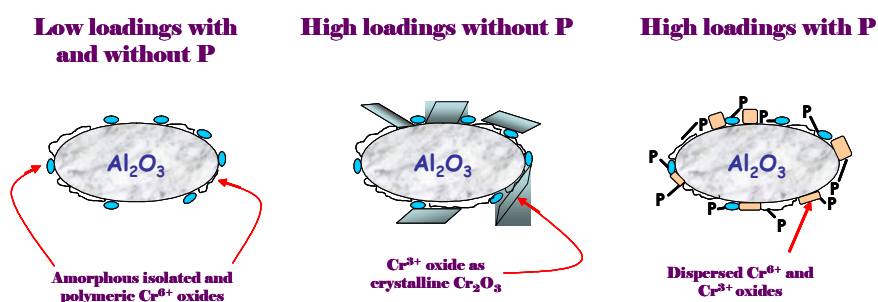
The XPS measurements carried out with 3CrA, 6CrPA, 12CrPA and 24CrPA show that Cr is present in its two oxidation states,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  (in agreement with UV-Vis data) and as the total loading increases, the  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  proportion approaches 1, indicating that the presence of P stabilizes the more reduced Cr sites. This point, together with the fact that at higher loadings in the P-doped catalysts no  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  segregation occurs (XRD, Raman, UV-Vis) indicate that the presence of P favours the formation of non-crystalline  $\text{Cr}^{3+}$  oxide species. The atomic Cr/Al ratio obtained by XPS increases linearly with the total loading, indicating that the presence of P favours Cr dispersion on the surface of the alumina support. Previous studies carried out by Cavani et al. (8) confirm that in Cr-Al systems,  $\text{Cr}^{3+}$  species which don't belong to  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  species, have been detected by chemical analysis.

Therefore the characterization results show that i) P and Cr interact without forming mixed Cr-P-O phases and ii) the presence of P favours the

presence of reduced Cr ( $\text{Cr}^{3+}$ ) species under a non-crystalline structure. Table 6.5 summarizes the structural information provided by the characterization techniques, and Figure 6.7 illustrates schematically the kind of structures that appear in the catalysts as a function of total loading and P addition.

**Table 6.5.** Summary of the main information obtained from the characterization techniques with the xCrPA catalysts.

XRD	Raman	UV-Vis	XPS
No mixed Cr-P-O phases are formed			
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ segregation is retarded			
		$\text{Cr}^{3+}$ and $\text{Cr}^{6+}$ species coexist	
The presence of reduced Cr species in non-crystalline form ( $\text{Cr}^{3+}$ ) is favoured.			
There is a Cr-P interaction since Cr=O double bond weakens, although no new mixed phases are detected.			



**Figure 6.7.** Structures that appear in the catalysts as a function of the total loading and P incorporation.

### **6.2.2.3. Structure-Activity Relationship**

The activity results show that in the absence of P (Figure 6.4), catalyst 6CrA is only active to total combustion in propane ODH, obtaining CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CO as products. However, the addition of P in 12CrPA improves the selectivity to propene. The fact that P stabilizes the Cr<sup>3+</sup> sites (XPS, Table 6.3) could be the cause of this rise in propene selectivity. Taking into account that 6CrA is more active than 12CrPA, when both have the same Cr oxide content, and that the presence of P stabilizes the Cr<sup>3+</sup> species, indicates that P must be affecting the active sites in this reaction and that the higher propene selectivity is probably related to the presence of dispersed Cr<sup>3+</sup> species, in line with studies carried out by Cavani et al. for propane DH (8).

The Raman-GC Operando experiments reflect the catalysts' behaviour during reaction. The operando experiment carried out with 12CrA (Figure 6.5) shows that although before reaction the catalyst only shows the Raman bands corresponding to surface chromium oxide species, and a weak band at 550 cm<sup>-1</sup> corresponding to Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microcrystals (also observed by XRD, Figure 6.1), during reaction, at 210 °C the 550 cm<sup>-1</sup> band intensifies remarkably, indicating that the Cr oxides segregate during reaction to form Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aggregates. It is known that the dispersion of supported oxides is affected by the reactivity of the gaseous phase. Typical supported oxides such as V, Mo, W and Cr oxides tend to lose dispersion under reducing environments. During the redox process, the supported oxides are exposed to oxidation/reduction cycles that eventually cause their dispersion degree to decrease. This effect is greater the more reducible the supported oxide is. In this way, in the present study it is observed that the chromium oxide species lose dispersion during the propane ODH reaction even though there is an excess of oxygen in the reaction mixture; this can be related to the reduction of these surface

species during reaction. Propene is not formed during reaction at none of the temperatures.

The scenario changes when P is incorporated in this system, 24CrPA (contains the same amount of Cr oxide as 12CrA) (Figure 6.6). Several differences are observed with regard to 12CrA. On one hand, propene is produced during reaction, and on the other hand, the 550 cm<sup>-1</sup> Raman band characteristic of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> species appears at a higher temperature (380 °C versus 210 °C in 12CrA). This indicates that, as it had already been observed in the Raman spectra of the fresh catalysts, the presence of P stabilizes the dispersed chromium oxide species and retards chromium oxide segregation during reaction.

Therefore it seems that P interacts with the surface chromium oxide species and this Cr-P interaction weakens the Cr=O double bond. Investigations carried out by Singh et al. (19) with TiO<sub>2</sub>-supported V oxide catalysts confirm that V-P-O phases form when the total loading is above monolayer coverage, however, when the loading is below monolayer coverage, only a high V-P interaction happens, which weakens the V=O bond; this trend is similar to the behaviour of the catalysts of the present work, with the difference that Cr-P-O mixed phase do not form even when the total loading is above monolayer coverage, although the results do evidence a Cr-P interaction (Raman, UV-Vis, XPS). The presence of P also retards the formation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aggregates; this segregation in supported oxide systems depends on the reducibility and mobility of the supported oxides and probably both these factors are influenced by the presence of P and its interaction with Cr. It is very probable that the mobility is decreased by the presence of P since XPS data suggest a segregation of P on the surface. The strong Cr-P interaction must promote an important interpenetration of both components and this probably limits the aggregation of the chromium species, as the P species act

as separating islands which could avoid the mobility of the Cr phases. This behaviour is similar to observations made by Idrissi et al. (20) when studying TiO<sub>2</sub>-supported chromium oxide catalysts in ethane ODH; in their investigations this group observed that the presence of P in the Cr/TiO<sub>2</sub> system increases the activity and ethylene selectivity, and this is attributed to the formation of phosphates and clusters of Cr<sup>3+</sup> ions. They also ascribe the improved catalytic activity to the fact that P stabilizes the octahedral Cr<sup>3+</sup> species and adequately adjusts the acidic properties of the active surface. The stabilization of the Cr<sup>3+</sup> species is consistent with the weakening of the Cr=O bond observed in the Raman spectra.

Summarizing, P doping in chromium oxide systems supported on alumina has two effects: i) P structurally stabilizes the surface chromium oxide species and the Cr<sup>3+</sup> species; ii) P reduces the mobility of the surface Cr species, minimizing in this way the system's deactivation by Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation, rendering the system more selective to propene formation and more resistant to deactivation by a loss in dispersion and by formation of segregated phases.

---

### 6.3. Conclusions

---

\* The presence of P makes the alumina-supported chromium oxide catalysts more selective to propene formation in propane ODH. The absence of P favours total combustion.

\* No mixed Cr-P-O phases are formed, therefore P modifies the catalytic activity by influencing the surface Cr sites by stabilizing the Cr<sup>3+</sup> species.

\* The presence of P retards the sintering of the surface chromium oxide species into Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\* The presence of P weakens the Cr=O double bond, possibly by stabilizing the Cr<sup>3+</sup> species.

---

## References

---

1. R. L. Puurunen, B. M. Weckhuysen, *J. Catal.* 210 (2002) 418.
2. M. Cherian, R. Gupta, M. S. Rao, G. Deo, *Catalysis Lett.* 86 (2003) 179.
3. A. Iannibello, S. Marengo, P. Tittarelli, G. Morelli, A. Zecchina, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80 (1984) 2209.
4. G. C. Allen, M. T. Curtis, A. J. Hooper, P. H. Tucker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 1675.
5. J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc.* 8 (1976) 129.
6. R. A. Schoonheydt in "Characterization of Heterogeneous Catalysts" (F. Delannay, Ed.), p. 125. Dekker, New York, 1984.
7. C. P. Poole, J. F. Itzel, *J. Chem. Phys.* 3 (1963) 3445.
8. F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifiro, A. Bartolini, D. Ghisletti, R. Iezzi, A. Santucci, G. Del Piero, *J. Catal.* 158 (1996) 236.
9. R. L. Puurunen, B. G. Beheydt, B. M. Weckhuysen, *J. Catal.* 204 (2001) 253.
10. F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Mol. Catal.* 46 (1988) 173.
11. M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, J. A. Moulijn, F. Kapteijn, *J. Mol. Catal.* 60 (1990) 83.
12. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, D. J. Stufkens, A. Oskam, J. A. Moulijn, F. Kapteijn, *J. Mol. Catal.* 80 (1993) 209.
13. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 6 (1992) 5008.
14. D. S. Kim, J. M. Tatibouet, I. E. Wachs, *J. Catal.* 136 (1992) 209.
15. M. Richter, P. Reich, G. Öhlmann, *J. Mol. Catal.* 46 (198) 79.
16. M. I. Zaki, N. E. Fouad, J. Leyrer, H. Knözinger, *Appl. Catal.* 21 (1986) 2209.
17. M. Cherian, M. S. Rao, W. T. Yang, J. M. Jehng, A. M. Hirt, G. Deo.
18. G. Neri, A. Pistone, S. De Rosi, E. Rombi, C. Milone, S. Galvano, *Appl. Catal. A: Gen.* 260 (2004) 75.
19. R. P. Singh, M. A. Bañares, G. Deo, *J. Cat.* 233 (2005) 388

20. J. E. Idrissi, M. Kacimi, F. Bozon-Verduraz, M. Ziyad, *Catalysis Lett.* 56 (1998) 221.



---

## Conclusions

---

From the study of high loading  $\gamma$ -alumina supported Mo-V mixed oxide catalysts (Chapter 4):

\* When Mo and V oxide coexist on the alumina support, the Mo sites promote the reactivity in the solid state of the Al sites of the alumina at high oxide loadings, helping therefore their migration to the supported phase and reacting with the Mo and V species and forming  $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

\* The mixed phases ( $\text{AlVMoO}_7$  y  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) are closely linked and are formed at expense of the pure oxides,  $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$ . The formation of these mixed phases is favoured at oxide loadings that exceed the monolayer coverage and at Mo:V ratios that are close to 1:1, offering a maximum interaction amongst Mo-V-Al.

\* When the total loading increases, or when the Mo:V ratios have extreme values, the formation of the pure phases,  $\text{MoO}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  is promoted and the number of exposed sites decreases.

\* In this Thesis, the Raman bands of  $\text{AlVMoO}_7$  have been assigned for the first time. These Raman bands appear at 760, 230 and 203  $\text{cm}^{-1}$  and they show a low Raman cross-section.

\* Mo-V oxides supported on alumina essentially show the same structural properties as the Al-V-Mo oxide bulk system.

\* The alumina-supported Mo-V oxide system essentially shows redox properties which seem to be associated to the presence of the AlVMoO<sub>7</sub> phase, as seen by the methanol TPSR profiles.

\* V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> provides vanadium surface oxide species (VO<sub>x</sub>) during the propane ODH reaction when Mo-V-Al-O phases are present.

\* The activity on propane ODH is related with the phase distribution, so that the higher the relative populations of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and AlVMoO<sub>7</sub>, the more active the catalyst, whereas, MoO<sub>3</sub> is associated with the less active catalysts.

\* AlVMoO<sub>7</sub> seems to be associated to obtaining higher propene yields, while Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> is related with higher propene selectivity by removal of acid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sites.

\* The optimum catalysts that possesses the best yield and selectivity properties is the catalyst that has an intermediate Mo:V atomic ratio that causes the formation of the least relative amount of the pure oxides, MoO<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and maximizes the population of the mixed phases: AlVMoO<sub>7</sub> and Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

From the study of low loading  $\gamma$ -alumina supported Mo+additive oxide catalysts (Chapter 5):

\* Below monolayer coverage, no interaction or synergy is observed between the supported Mo and V oxides. Each oxide contributes independently to

the propane ODH activity. An improvement in propene selectivity is observed, and this is attributed to the lower exposure of the acidic sites of the alumina support, which are covered by the molybdenum oxide species.

\* In the catalysts of group 5Mo<sub>4</sub>additive<sub>1</sub>A, the acidic additives, P and W don't affect the structure of the Mo surface oxides, but they affect the catalytic behaviour by contributing to the activity with their acidic character.

\* The alkaline additive Na modifies the electronic structure of the surface Mo oxide species, but it does not vary their dispersion state, so that the distortions that the presence of Na produces cause the active sites to be less redox-active, but more selective to the formation of propene.

\* The additive Cr structurally coordinates with the Mo oxide species, forming a mixed phase that affects the activity in propane ODH causing lower conversions and selectivities.

\* The additives Fe, Co, Ni, don't affect the structure of the surface Mo oxide species, but they do influence the nature of the support and consequently, the activity in propane ODH, proving therefore that the nature of the support is an important factor in catalytic activity and that it must be evaluated when designing these catalysts.

From the study of  $\gamma$ -alumina supported Cr-P oxide catalysts (Chapter 6):

\* The presence of P makes the alumina-supported chromium oxide catalysts more selective to propene formation in propane ODH. The absence of P favours total combustion.

\* No mixed Cr-P-O phases are formed, therefore P modifies the catalytic activity by influencing the surface Cr sites by stabilizing the Cr<sup>3+</sup> species.

\* The presence of P retards the sintering of the surface chromium oxide species into Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\* The presence of P weakens the Cr=O double bond, possibly by stabilizing the Cr<sup>3+</sup> species.